

PCT/JP03/11453

Rec'd PCT/PTO

03.10.03

09 MAR 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 1 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 6 4 1 5 7

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 6 4 1 5 7 ]

出 願 人  
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

REC'D 21 NOV 2003

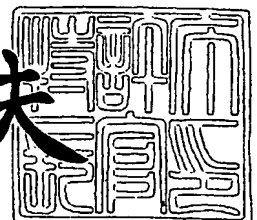
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出 願 番 号 出 願 特 許 2 0 0 2 - 2 6 4 1 5 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 1024516

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 F01N 3/02  
F01N 3/08

【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

【請求項の数】 22

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 仲野 泰彰

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 田中 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 広田 信也

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 見上 晃

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008268

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0211566

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する  $\text{NO}_x$  を排気通路内に配置された排気浄化触媒によって浄化するようにした内燃機関の排気浄化装置において、上記排気浄化触媒の触媒担体として担体表面上に塩基点の存在する担体を用い、該担体表面上に、 $\text{NO}_x$  を吸収しうる  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒を分散して担持させ、貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えるようにした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2】 上記触媒担体がアルミナからなる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3】 上記触媒担体の内部にアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類を含有せしめ、それによって触媒担体表面上の塩基点の数を増大するか又は塩基点における塩基性を強めるようにした請求項 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 4】 上記貴金属触媒が白金からなる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 5】 貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、このときのリーン時間に対するリッチ時間の割合は、排気浄化触媒の温度が  $200^{\circ}\text{C}$  から  $250^{\circ}\text{C}$  のときに  $\text{NO}_x$  浄化率が 90 パーセント以上となる割合に設定されている請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 6】 貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、この空燃比のリーンからリッチへの切換作用は排気浄化触媒の温度が許容温度以上のときには禁止される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 7】 貴金属触媒の酸素被毒量を算出するための手段を具備し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比が

リーンからリッチに切換えられる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 8】 貴金属触媒の酸素被毒量を推定するための手段を具備し、推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 9】 排気浄化触媒から流出する排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検出するための  $\text{NO}_x$  濃度センサを具備し、 $\text{NO}_x$  濃度センサにより検出された  $\text{NO}_x$  濃度が設定値を越えたときに貴金属触媒の酸素被毒量が許容値を越えたと判断される請求項 8 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 10】 貴金属触媒の酸素被毒が解消されたか否かを判断する手段を具備し、貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 11】 排気浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサを具備し、排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられた後、排気浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比がリッチになったときに貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断される請求項 10 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 12】 排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  は排気浄化触媒において貴金属触媒により酸化された後に触媒担体上に保持される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 13】 貴金属触媒の酸素被毒を解消すべく排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられたときに触媒担体上に保持されている  $\text{NO}_x$  が触媒担体上から放出され還元される請求項 12 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 14】 触媒担体表面の塩基性の強さを、触媒担体表面上に  $\text{SO}_x$  が硫酸イオンの形で保持される強さに設定した請求項 12 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 15】 触媒担体表面上に保持された  $\text{SO}_x$  を触媒担体表面上から放出させる際には排気浄化触媒の温度が  $\text{SO}_x$  放出温度まで上昇せしめられた後

、排気浄化触媒の温度を  $\text{SO}_x$  放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、該  $\text{SO}_x$  放出温度がほぼ  $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  である請求項 14 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 16】 上記排気浄化触媒に代えて機関排気通路内にパティキュレートフィルタを配置し、上記触媒担体がパティキュレートフィルタ上にコーティングされている請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 17】 機関排気通路内にパティキュレートフィルタを配置し、パティキュレートフィルタの上流又は下流の排気通路内に上記排気浄化触媒を配置した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 18】 機関排気通路内に、 $\text{NO}_x$  を選択的に還元する機能を有し  $\text{NO}_x$  を吸収する機能を有さない  $\text{NO}_x$  選択還元触媒を配置し、該  $\text{NO}_x$  選択還元触媒の上流又は下流の排気通路内に上記排気浄化触媒を配置した請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 19】  $\text{NO}_x$  選択還元触媒上流の排気通路内に排気浄化触媒を配置すると共に  $\text{NO}_x$  選択還元触媒と排気浄化触媒間の排気通路内に尿素水溶液を供給するための尿素供給弁を具備し、排気浄化触媒により高い  $\text{NO}_x$  浄化率が得られるときには排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、 $\text{NO}_x$  選択還元触媒により高い  $\text{NO}_x$  浄化率が得られるときには尿素供給弁から尿素水溶液が供給される請求項 18 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 20】 機関排気通路内に還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比をリッチにするようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 21】 機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大した状態で燃焼室内における空燃比をリッチにすることにより排気ガスの空燃比をリッチにするようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 22】 機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど

発生しなくなる機関からなり、排気浄化触媒の温度を上昇すべきときには再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大させる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  を浄化するための触媒として、アルミナからなる担体の表面上にアルカリ金属或いはアルカリ土類からなる  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成し、更に白金のような貴金属触媒を担体表面上に担持した触媒が公知である（例えば特許文献 1 参照）。この触媒では、排気ガスの空燃比がリーンのときには排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  は白金により酸化されて硝酸塩の形で  $\text{NO}_x$  吸収剤内に吸収される。次いで排気ガスの空燃比が短時間リッチにされるとこの間に  $\text{NO}_x$  吸収剤に吸収されていた  $\text{NO}_x$  が放出されると共に還元され、次いで再び排気ガスの空燃比がリーンに戻されると  $\text{NO}_x$  吸収剤への  $\text{NO}_x$  の吸収作用が開始される。

【0 0 0 3】

一方、排気ガス中には  $\text{SO}_x$  も含まれており、 $\text{NO}_x$  吸収剤には  $\text{NO}_x$  に加えて  $\text{SO}_x$  も吸収される。この場合  $\text{SO}_x$  は硫酸塩の形で吸収される。ところがこの硫酸塩は硝酸塩に比べて分解しやすく、排気ガスの空燃比を単にリッチにしただけでは分解しない。従って  $\text{NO}_x$  吸収剤内には  $\text{SO}_x$  の吸収量が次第に増大し、それに伴って  $\text{NO}_x$  を吸収しえなくなる。従ってこのような  $\text{NO}_x$  吸収剤を用いた場合には時折  $\text{SO}_x$  を放出させる必要がある。ところで硫酸塩は触媒の温度が  $600^\circ\text{C}$  以上になると分解しやすくなり、このとき排気ガスの空燃比をリッチにすると  $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{SO}_x$  が放出される。従ってこのような  $\text{NO}_x$  吸収剤を用いた場合において  $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{SO}_x$  を放出させるときには触媒の温度が  $600^\circ\text{C}$  以上に維持されかつ排気ガスの空燃比がリッチに維持される。

## 【0004】

さて、このような $\text{NO}_x$  吸収剤の層を設けると $\text{NO}_x$  に加えて必ず $\text{SO}_x$  も吸収されるので $\text{SO}_x$  が吸収されるのを阻止するためにはこのような $\text{NO}_x$  吸収剤の層を設けないようにすればよいことになる。そこでアルミナからなる担体上に白金のみを担持するようにした触媒が提案されている（特許文献2 参照）。この特許文献2 にはアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合でも空燃比がリーンのときに触媒に $\text{NO}_x$  が捕獲され、空燃比を交互にリーンとリッチに切換えれば $\text{NO}_x$  を浄化しうることが記載されている。

## 【0005】

また、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する $\text{NO}_x$  を浄化しうる触媒として、ゼオライト上に遷移金属或いは貴金属を担持したリーン $\text{NO}_x$  触媒が知られている。このリーン $\text{NO}_x$  触媒は排気ガス中の $\text{HC}$ と $\text{NO}_x$  を吸収して $\text{NO}_x$  を還元する機能を有するが酸素が吸着すると $\text{NO}_x$  の浄化性能が著しく低下する。そこでこの吸着酸素を離脱させるためにリーン $\text{NO}_x$  触媒に流入する排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするようにした内燃機関が公知である（特許文献3 参照）。このリーン $\text{NO}_x$  触媒はリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときであっても $\text{NO}_x$  を還元することができるという特徴を有するが、排気ガス中に $\text{NO}_x$  還元用の $\text{HC}$ を供給する必要があるが、耐熱性が低く、50パーセント以下の浄化率しか得られないという欠点を有している。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特許第2600492号公報

## 【特許文献2】

特開平11-285624号公報

## 【特許文献3】

特許第3154110号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

さて、本発明者等は担体上に $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成した触媒の研究を進める



一方で、担体上に $\text{NO}_x$  吸収剤の層を有していない触媒についても研究を進めてきた。その結果、担体上に $\text{NO}_x$  吸収剤の層を有しない触媒、例えばアルミナからなる担体上に白金のみを担持した触媒では、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに空燃比を一時にリッチにすると触媒温度が $250^\circ\text{C}$ 以下の低温のときに90パーセント以上の $\text{NO}_x$  浄化率が得られることが判明したのである。

#### 【0008】

その理由について種々の角度から検討を重ねた結果、次のような結論に達した。即ち、概略的に言うと白金は本来的に低温での活性を有しており、排気ガスに含まれる $\text{NO}_x$  は白金の表面上において直接分解され、或いは選択的に還元される。また、アルミナからなる担体の表面には塩基点が存在し、白金の表面上で酸化された $\text{NO}_x$  が $\text{NO}_2$  の形で担体表面上に吸着し、或いは硝酸イオン $\text{NO}_3^-$  の形で担体表面上の塩基点上に保持される。 $\text{NO}_x$  の浄化が行われる際にはこれら種々の作用が同時に行われており、その結果90パーセント以上の高い浄化率が得られる。

#### 【0009】

ところで、アルミナからなる担体上に白金のみを担持した触媒をリーン空燃比の排気ガスにさらしておくとも $\text{NO}_x$  浄化率が次第に低下していく。これは白金の表面が酸素原子により覆われ、即ち白金の表面が酸素被毒を受け、それによって一方では白金表面での $\text{NO}_x$  直接分解や $\text{NO}_x$  の選択還元が生じにくくなったことに起因している。事実、このとき空燃比を一時的にリッチにすると白金表面を覆っている酸素原子が $\text{HC}$ や $\text{CO}$ の酸化のために消費され、即ち白金表面の酸素被毒が解消され、次いで空燃比がリーンに戻されると再び $\text{NO}_x$  の直接分解や $\text{NO}_x$  の選択還元が良好に行われる。

#### 【0010】

一方、白金表面が酸素原子によって覆われると $\text{NO}_x$  は白金表面上において酸化されやすくなり、従って担体上に吸着され、或いは保持される $\text{NO}_x$  の量は増大する。それにもかかわらず $\text{NO}_x$  浄化率が低下するということは、 $\text{NO}_x$  の浄化作用に対しては $\text{NO}_x$  の直接分解或いは $\text{NO}_x$  の選択還元が支配的であることになる。従ってアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合には白金の表

面全体が酸素被毒を生じないようにすることが最重要課題であり、従って白金の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えることが必要となる。

#### 【0011】

なお、排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると担体上に吸着している $\text{NO}_x$  或いは担体上に保持されている硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ は $\text{H}_2$ および $\text{CO}$ によって還元される。即ち、白金表面の酸素被毒を解消すべく排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えると担体上に吸着され或いは保持されている $\text{NO}_x$  は除去され、従って空燃比がリッチからリーンに戻されると再び $\text{NO}_x$  の吸着作用或いは硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ の保持作用が開始される。

#### 【0012】

上述したようにアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合に $\text{NO}_x$  の高い浄化率を確保するには白金の表面全体が酸素被毒を生じないようにすることが必要である。しかしながら特許文献2および3のいずれもこのことに関して何ら示唆していない。即ち、特許文献2は、 $\text{NO}_x$  が浄化されるのは全て $\text{NO}_x$  の吸着作用に基因しているとの前提に立って検討した結果を示しており、白金の酸素被毒が $\text{NO}_x$  の浄化率を支配することに気付いていない。従って当然のことながら特許文献2は250℃以下の低温でもって高い浄化率を得られることについては何ら示唆していない。

#### 【0013】

また、引用文献3はゼオライトからなるリーン $\text{NO}_x$  触媒を対象としており、このリーン $\text{NO}_x$  触媒への酸素の吸着が $\text{NO}_x$  浄化率に影響を与えることを開示しているものの、白金表面の酸素被毒が $\text{NO}_x$  浄化率を支配することについては何ら示唆していない。このゼオライトには塩基点が存在しないためにアルミナを用いたときとは $\text{NO}_x$  の浄化の仕方が異なっているばかりでなく50パーセント以上の $\text{NO}_x$  浄化率を得ることは困難であり、従って特許文献3は250℃以下で90パーセント以上の高い浄化率を得られることを示唆する文献とはなり得ない。

#### 【0014】

本発明は、白金表面、即ち貴金属表面の酸素被毒が $\text{NO}_x$ の浄化率を支配することをつきとめ、これに基づいて高い $\text{NO}_x$ 浄化率を確保するようにした内燃機関の排気浄化装置を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

即ち、1番目の発明では、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する $\text{NO}_x$ を排気通路内に配置された排気浄化触媒によって浄化するようにした内燃機関の排気浄化装置において、排気浄化触媒の触媒担体として担体表面上に塩基点の存在する担体を用い、担体表面上に、 $\text{NO}_x$ を吸収しうる $\text{NO}_x$ 吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒を分散して担持させ、貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切替えるようにしている。

【0016】

2番目の発明では1番目の発明において、触媒担体がアルミナからなる。

【0017】

3番目の発明では2番目の発明において、触媒担体の内部にアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類を含有せしめ、それによって触媒担体表面上の塩基点の数を増大するか又は塩基点における塩基性を強めるようにしている。

【0018】

4番目の発明では1番目の発明において、貴金属触媒が白金からなる。

【0019】

5番目の発明では1番目の発明において、貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、このときのリーン時間に対するリッチ時間の割合は、排気浄化触媒の温度が $200^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ のときに $\text{NO}_x$ 浄化率が90パーセント以上となる割合に設定されている。

【0020】

6番目の発明では1番目の発明において、貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、この空

燃比のリーンからリッチへの切換作用は排気浄化触媒の温度が許容温度以上のときには禁止される。

#### 【0021】

7番目の発明では1番目の発明において、貴金属触媒の酸素被毒量を算出するための手段を具備し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

#### 【0022】

8番目の発明では1番目の発明において、貴金属触媒の酸素被毒量を推定するための手段を具備し、推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

#### 【0023】

9番目の発明では8番目の発明において、排気浄化触媒から流出する排気ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を検出するための $\text{NO}_x$ 濃度センサを具備し、 $\text{NO}_x$ 濃度センサにより検出された $\text{NO}_x$ 濃度が設定値を越えたときに貴金属触媒の酸素被毒量が許容値を越えたと判断される。

#### 【0024】

10番目の発明では1番目の発明において、貴金属触媒の酸素被毒が解消されたか否かを判断する手段を具備し、貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

#### 【0025】

11番目の発明では10番目の発明において、排気浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサを具備し、排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられた後、排気浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比がリッチになったときに貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断される。

#### 【0026】

12番目の発明では1番目の発明において、排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ は排気浄化触媒において貴金属触媒により酸化された後に触媒担体上に保持される。

## 【0027】

13番目の発明では12番目の発明において、貴金属触媒の酸素被毒を解消すべく排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられたときに触媒担体上に保持されている $\text{NO}_x$ が触媒担体上から放出され還元される。

## 【0028】

14番目の発明では12番目の発明において、触媒担体表面の塩基性の強さを、触媒担体表面上に $\text{SO}_x$ が硫酸イオンの形で保持される強さに設定している。

## 【0029】

15番目の発明では14番目の発明において、触媒担体表面上に保持された $\text{SO}_x$ を触媒担体表面上から放出させる際には排気浄化触媒の温度が $\text{SO}_x$ 放出温度まで上昇せしめられた後、排気浄化触媒の温度を $\text{SO}_x$ 放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、 $\text{SO}_x$ 放出温度がほぼ $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ である。

## 【0030】

16番目の発明では1番目の発明において、排気浄化触媒に代えて機関排気通路内にパティキュレートフィルタを配置し、触媒担体がパティキュレートフィルタ上にコーティングされている。

## 【0031】

17番目の発明では1番目の発明において、機関排気通路内にパティキュレートフィルタを配置し、パティキュレートフィルタの上流又は下流の排気通路内に上記排気浄化触媒を配置している。

## 【0032】

18番目の発明では1番目の発明において、機関排気通路内に、 $\text{NO}_x$ を選択的に還元する機能を有し $\text{NO}_x$ を吸収する機能を有さない $\text{NO}_x$ 選択還元触媒を配置し、 $\text{NO}_x$ 選択還元触媒の上流又は下流の排気通路内に排気浄化触媒を配置している。

## 【0033】

19番目の発明では18番目の発明において、 $\text{NO}_x$ 選択還元触媒上流の排気

通路内に排気浄化触媒を配置すると共に $\text{NO}_x$  選択還元触媒と排気浄化触媒間の排気通路内に尿素水溶液を供給するための尿素供給弁を具備し、排気浄化触媒により高い $\text{NO}_x$  浄化率が得られるときには排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、 $\text{NO}_x$  選択還元触媒により高い $\text{NO}_x$  浄化率が得られるときには尿素供給弁から尿素水溶液が供給される。

#### 【0034】

20番目の発明では1番目の発明において、機関排気通路内に還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比をリッチにするようにしている。

#### 【0035】

21番目の発明では1番目の発明において、機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大した状態で燃焼室内における空燃比をリッチにすることにより排気ガスの空燃比をリッチにするようにしている。

#### 【0036】

22番目の発明では1番目の発明において、機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、排気浄化触媒の温度を上昇すべきときには再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大させるようにしている。

#### 【0037】

##### 【発明の実施の形態】

図1は本発明を圧縮着火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、本発明は火花点火式内燃機関にも適用することもできる。

#### 【0038】

図1を参照すると、1は機関本体、2は各気筒の燃焼室、3は各燃焼室2内に夫々燃料を噴射するための電子制御式燃料噴射弁、4は吸気マニホールド、5は排気マニホールドを夫々示す。吸気マニホールド4は吸気ダクト6を介して排気ターボチャージャ7のコンプレッサ7aの出口に連結され、コンプレッサ7aの入口は

エアクリーナ 8 に連結される。吸気ダクト 6 内にはステップモータにより駆動されるスロットル弁 9 が配置され、更に吸気ダクト 6 周りには吸気ダクト 6 内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置 10 が配置される。図 1 に示される実施例では機関冷却水が冷却装置 10 内に導かれ、機関冷却水によって吸入空気が冷却される。一方、排気マニホルド 5 は排気ターボチャージャ 7 の排気タービン 7 b の入口に連結され、排気タービン 7 b の出口は排気浄化触媒 11 を内蔵したケーシング 12 に連結される。排気マニホルド 5 の集合部出口には排気マニホルド 5 内を流れる排気ガス中に例えば炭化水素からなる還元剤を供給するための還元剤供給弁 13 が配置される。

#### 【0039】

排気マニホルド 5 と吸気マニホルド 4 とは排気ガス再循環（以下、EGR と称す）通路 14 を介して互いに連結され、EGR 通路 14 内には電子制御式 EGR 制御弁 15 が配置される。また、EGR 通路 14 周りには EGR 通路 14 内を流れる EGR ガスを冷却するための冷却装置 16 が配置される。図 1 に示される実施例では機関冷却水が冷却装置 16 内に導びかれ、機関冷却水によって EGR ガスが冷却される。一方、各燃料噴射弁 3 は燃料供給管 17 を介して燃料リザーバ、いわゆるコモンレール 18 に連結される。このコモンレール 18 内へは電子制御式の吐出量可変な燃料ポンプ 19 から燃料が供給され、コモンレール 18 内に供給された燃料は各燃料供給管 17 を介して燃料噴射弁 3 に供給される。

#### 【0040】

電子制御ユニット 30 はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス 31 によって互いに接続された ROM（リードオンリメモリ）32、RAM（ランダムアクセスメモリ）33、CPU（マイクロプロセッサ）34、入力ポート 35 および出力ポート 36 を具備する。排気浄化触媒 11 には排気浄化触媒 11 の温度を検出するための温度センサ 20 が取付けられ、この温度センサ 20 の出力信号は対応する AD 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。また、ケーシング 12 の出口に連結された排気管 21 内には必要に応じて各種のセンサ 22 が配置される。アクセルペダル 40 にはアクセルペダル 40 の踏込み量 L に比例した出力電圧を発生する負荷センサ 41 が接続され、負荷センサ 41 の出力電圧は

対応するAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。更に入力ポート35にはクランクシャフトが例えば15°回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ42が接続される。一方、出力ポート36は対応する駆動回路38を介して燃料噴射弁3、スロットル弁駆動用ステップモータ9、EGR制御弁15、および燃料ポンプ19に接続される。

#### 【0041】

図1に示す排気浄化触媒11はモノリス触媒からなり、この排気浄化触媒11の基体上には触媒担体が担持されている。図2はこの触媒担体50の表面部分の断面を図解的に示している。図2に示されるように触媒担体50の表面上には貴金属触媒51が分散して担持されている。本発明では触媒担体50として担体50の表面上に塩基性を示す塩基点の存在する担体を用いられており、本発明による実施例では触媒担体50としてアルミナが用いられている。また、本発明による実施例では貴金属触媒51として白金が用いられている。

#### 【0042】

このように本発明による実施例ではアルミナからなる触媒担体50の表面上には白金51のみが担持されており、アルカリ金属やアルカリ土類からなるNO<sub>x</sub>を吸収しうるNO<sub>x</sub>吸収剤の層が形成されていない。このようにアルミナからなる触媒担体50の表面上に白金51のみを担持した排気浄化触媒11について検討した結果、この排気浄化触媒11ではリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに空燃比を一時的にリッチにすると排気浄化触媒11の温度が250℃以下の低温のときに90パーセント以上のNO<sub>x</sub>浄化率が得られることが判明したのである。

#### 【0043】

その理由について種々の角度から検討した結果、NO<sub>x</sub>の浄化が行われる際には、白金51の表面におけるNO<sub>x</sub>の直接分解作用或いはNO<sub>x</sub>の選択還元作用や、触媒担体50上へのNO<sub>x</sub>の吸着作用或いは触媒担体50上におけるNO<sub>x</sub>の保持作用が同時並列的に生じており、これら作用が同時並列的に生じることによって90パーセント以上の高いNO<sub>x</sub>浄化率が得られるとの結論に達したのである。



## 【0044】

即ち、白金51は本来的に低温での活性を有しており、 $\text{NO}_x$ の浄化が行われる際に生じている第1の作用は、排気ガスの空燃比がリーンのとときに排気ガス中の $\text{NO}_x$ が白金51の表面においてNとOとに解離された状態で白金51の表面上に吸着され、解離されたNが $\text{N}_2$ となって白金51の表面から脱離する作用、即ち $\text{NO}_x$ の直接分解作用である。この直接分解作用によって一部の $\text{NO}_x$ の浄化作用が行われている。

## 【0045】

$\text{NO}_x$ の浄化が行われる際に生じている第2の作用は、排気ガスの空燃比がリーンのとときに白金51の表面上に吸着したNOが排気ガス中のHC又は触媒担体50上に吸着しているHCによって選択的に還元される作用である。この $\text{NO}_x$ 選択還元作用によって一部の $\text{NO}_x$ の浄化作用が行われている。

## 【0046】

一方、排気ガス中の $\text{NO}_x$ 、即ちNOは白金51の表面で酸化されて $\text{NO}_2$ となり、更に酸化されると硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ となる。 $\text{NO}_x$ の浄化が行われる際に生じている第3の作用は $\text{NO}_2$ が触媒担体50上に吸着する作用である。この吸着作用によって一部の $\text{NO}_x$ の浄化作用が行われる。また、アルミナからなる触媒担体50の表面上には塩基点が存在し、 $\text{NO}_x$ の浄化が行われる際に生じている第4の作用は硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ が触媒担体10の表面上の塩基点において保持される作用である。この保持作用によって一部の $\text{NO}_x$ の浄化作用が行われる。

## 【0047】

このように $\text{NO}_x$ の浄化が行われる際にはこれら種々の作用が同時に行われており、その結果90パーセント以上の高い浄化率が得られることになる。

## 【0048】

ところで、アルミナからなる触媒担体50上に白金51のみを担持した排気浄化触媒11をリーン空燃比の排気ガスにさらしておくと $\text{NO}_x$ 浄化率が次第に低下していく。これは白金51の表面が酸素原子により覆われ、即ち白金51の表面が酸素被毒を受け、それによって一方では白金51の表面における $\text{NO}_x$ の直接分解や $\text{NO}_x$ の選択還元が生じにくくなったことに起因している。即ち、白金

5 1 の表面が酸素原子で覆われると排気ガス中のNOが白金5 1 の表面に吸着できなくなるためにNO<sub>x</sub> の直接分解は生じなくなり、白金5 1 の表面が酸素原子で覆われるとNOが白金5 1 の表面に吸着できなくなるためにNO<sub>x</sub> の選択還元が生じにくくなる。

#### 【0 0 4 9】

ところがこのとき空燃比を一時的にリッチにすると白金5 1 の表面を覆っている酸素原子がHCやCOの酸化のために消費され、即ち白金5 1 の表面の酸素被毒が解消され、従って空燃比がリーンに戻されると再びNO<sub>x</sub> の直接分解やNO<sub>x</sub> の選択還元が良好に行われるようになる。

#### 【0 0 5 0】

ところで白金5 1 の表面が酸素原子によって覆われるとNO<sub>x</sub> は白金5 1 の表面上において酸化されやすくなり、従って触媒担体5 0 上に吸着され、或いは保持されるNO<sub>x</sub> の量は増大する。それにもかかわらずNO<sub>x</sub> 浄化率が低下するということは、NO<sub>x</sub> の浄化作用に対してはNO<sub>x</sub> の直接分解或いはNO<sub>x</sub> の選択還元が支配的であることになる。従ってアルミナからなる触媒担体5 0 上に白金5 1 のみを担持した場合には白金5 1 の表面全体が酸素被毒を生じないようにすることが最重要課題であり、従って白金5 1 の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えることが必要となる。

#### 【0 0 5 1】

次にこのことについて実験結果を参照しつつ説明する。

#### 【0 0 5 2】

図3は還元剤供給弁1 3 から還元剤をt 2 時間の時間間隔においてt 1 時間だけ噴射し、それによって排気浄化触媒1 1 に流入する排気ガスの空燃比（吸気通路、燃焼室2 および排気浄化触媒上流の排気通路に供給された空気の量と、燃料および還元剤の量との比）がt 2 時間だけリーンに維持された後t 1 時間だけリッチにされる場合を示している。

#### 【0 0 5 3】

図4は、アルミナからなる触媒担体5 0 上に白金5 1 のみを担持した排気浄化触媒1 1 において白金5 1 の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒1 1

に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに図3に示す $t_1$ 時間だけ一時的に切換えるようにしたときの排気浄化触媒11の温度TC (°C) と $\text{NO}_x$  浄化率 (%) との関係を示している。なお、図4はアルミナからなる触媒担体50のコーティング量が150 (g) であり、白金51の担持量が3 (g) の場合を示している。

#### 【0054】

図4から排気浄化触媒11の温度TCが250°C以下の低温で90パーセント以上のほぼ100パーセントに近い $\text{NO}_x$  浄化率が得られることがわかる。なお、排気浄化触媒11の温度TCが200°C以下になると $\text{NO}_x$  浄化率は若干低下するが排気浄化触媒11の温度TCが150°Cまで低下しても $\text{NO}_x$  浄化率は80パーセント以上であり、依然として高いことがわかる。また、排気浄化触媒11の温度TCが250°Cよりも高くなると $\text{NO}_x$  浄化率は徐々に低下する。即ち、排気浄化触媒11の温度TCが高くなるとNOが白金51の表面上に吸着しづらくなり、その結果 $\text{NO}_x$  の直接分解作用が生じづらくなるばかりでなく $\text{NO}_x$  の選択還元作用も生じづらくなるために $\text{NO}_x$  浄化率は徐々に低下する。

#### 【0055】

なお、白金51の担持量が3 (g) を越えていくら増やしても $\text{NO}_x$  浄化率はほとんど増大しないが白金51の担持量は3 (g) よりも少くすると $\text{NO}_x$  浄化率が低下する。

#### 【0056】

また、図4は図3において排気ガスの空燃比がリーンであるリーン期間 $t_2$ を60秒とし、排気ガスの空燃比がリッチとされるリッチ時間 $t_1$ を3秒とした場合を示している。この場合、リッチ時間 $t_1$ として3秒あれば白金51の表面の酸素被毒を完全に解消することができるので酸素被毒を解消するという点からみるとリッチ時間 $t_1$ を3秒以上にしても意味がない。これに対し、リッチ時間 $t_1$ を3秒より短くすると $\text{NO}_x$  浄化率は次第に低下する。

#### 【0057】

また、貴金属触媒51としては白金に加えてロジウムを用いることもできる。この場合には、図4において $\text{NO}_x$  浄化率が90パーセント以上になる温度TC

(℃) の領域が高温側に広がり、高温側における  $\text{NO}_x$  浄化率が高くなる。

#### 【0058】

このように貴金属触媒 51 の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると 90 パーセント以上の  $\text{NO}_x$  浄化率を得ることができる。なお、このように排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると触媒担体 50 上に吸着している  $\text{NO}_2$  或いは触媒担体 50 上に保持されている硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  は  $\text{HC}$  および  $\text{CO}$  によって還元される。即ち、貴金属触媒 51 の表面の酸素被毒を解消すべく排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えると触媒担体 50 上に吸着され或いは保持されている  $\text{NO}_x$  は除去され、従って空燃比がリッチからリーンに戻されると再び  $\text{NO}_2$  の吸着作用或いは硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  の保持作用が開始される。

#### 【0059】

前述したようにアルミナからなる触媒担体 50 上に白金 51 のみを担持した場合には、 $\text{NO}_x$  の浄化率に対して  $\text{NO}_x$  の直接分解および  $\text{NO}_x$  の選択還元が支配的となる。しかしながら触媒担体 50 への  $\text{NO}_2$  の吸着作用および触媒担体 50 上における硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  の保持作用も  $\text{NO}_x$  の浄化に寄与している。ところで従来より排気ガス中に  $\text{NO}_2$  が存在すればいかなる触媒であっても多かれ少なかれ  $\text{NO}_2$  が触媒に吸着することが知られている。本願発明による実施例では前述したように排気ガス中の  $\text{NO}$  は白金 51 において酸化されて  $\text{NO}_2$  が生成され、斯くして  $\text{NO}_2$  が排気浄化触媒 11 上に吸着されることになる。

#### 【0060】

これに対して硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  はいかなる触媒であっても保持されるわけではなく、硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  を触媒上に保持させるには触媒の表面が塩基性を呈することが必要となる。本願発明による実施例では前述したように触媒担体 50 がアルミナからなるために触媒担体 50 の表面上に塩基性を有する塩基点が存在し、斯くして硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  は触媒担体 50 の表面に存在する塩基点において保持されることになる。

#### 【0061】

ところでアルミナからなる触媒担体 50 の表面に存在する塩基点の塩基性はそれほど強くなく、従って硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に対する保持力もさほど強くない。従って排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  が上昇すると排気浄化触媒 11 に保持されている  $\text{NO}_x$  は排気浄化触媒 11 から脱離せしめられる。図 4 に示されるように排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  が上昇するにつれて  $\text{NO}_x$  浄化率が次第に低下するのはこのような  $\text{NO}_x$  の脱離作用が存在しているからでもある。

#### 【0062】

一方、触媒担体 50 の表面上の塩基点の塩基性が高くなるほど硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  の形で保持される  $\text{NO}_x$  量が増大する。従って排気浄化触媒 11 上に保持される  $\text{NO}_x$  量を増大させるには塩基点の数を増大するか、或いは塩基点の塩基性を高くすればよいことになる。この場合、図 2 において符号 52 で示されるようにアルミナからなる触媒担体 50 の内部に、カリウム  $\text{K}$ 、ナトリウム  $\text{Na}$ 、リチウム  $\text{Li}$ 、セシウム  $\text{Cs}$ 、ルビジウム  $\text{Rb}$  のようなアルカリ金属、バリウム  $\text{Ba}$ 、カルシウム  $\text{Ca}$ 、ストロンチウム  $\text{Sr}$  のようなアルカリ土類、ランタン  $\text{La}$ 、イトリウム  $\text{Y}$  のような希土類から選ばれた少なくとも一つを添加すれば塩基点の数を増大させることができるか、或いは塩基点の塩基性を高めることができる。この場合、これらランタン  $\text{La}$  やバリウム  $\text{Ba}$  等の添加物 52 は構造安定化のためにアルミナの結晶構造の一部を構成するように触媒担体 50 の内部に添加することもできるし、アルミナと添加物 52 とで塩を形成するように触媒担体 50 の内部に添加することもできる。なお、当然のことながらランタン  $\text{La}$  やバリウム  $\text{Ba}$  等の添加物 52 の量を増大すれば排気ガスの空燃比がリーンのときに排気浄化触媒 11 に保持される  $\text{NO}_x$  量は増大する。

#### 【0063】

一方、このように塩基点の塩基性を高めると硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に対する保持力が強くなる。従って硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  は排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  が上昇しても離脱しずらくなり、従って塩基点の塩基性を高めると図 4 において高温側における  $\text{NO}_x$  浄化率が高くなる。

#### 【0064】

ところで排気ガス中には  $\text{SO}_2$  も含まれており、この  $\text{SO}_2$  は白金 51 におい

て酸化されて  $\text{SO}_3$  となる。次いでこの  $\text{SO}_3$  は白金 5 1 上において更に酸化されて硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  となる。触媒が塩基性を有すると硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  は触媒上に保持され、しかもこの硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  は硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に比べて触媒上に保持されやすい。従って硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  が触媒上に保持されれば硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  も必ず触媒上に保持される。本発明による実施例では硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  が触媒担体 5 0 上に保持され、従って本発明による実施例では硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  も触媒担体 5 0 上に保持されることになる。

#### 【0065】

一方、冒頭で述べたように触媒担体上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成すると  $\text{SO}_x$  は  $\text{NO}_x$  吸収剤の層内で硫酸塩を形成する。ところがこの硫酸塩は分解しやすく、触媒の温度を  $600^\circ\text{C}$  以上に上昇させた状態で排気ガスの空燃比をリッチにしないと  $\text{SO}_x$  を触媒から放出させることができない。

#### 【0066】

しかしながら本願発明の実施例においてアルミナからなる触媒担体 5 0 の表面上に存在する塩基点の塩基性は  $\text{NO}_x$  吸収剤の塩基性に比べて極めて低く、従って  $\text{SO}_x$  は触媒担体 5 0 の表面上の塩基点において硫酸塩の形ではなく、硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の形で保持される。しかもこの場合、硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  に対する保持力はかなり小さい。

#### 【0067】

このように硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  に対する保持力が小さいと硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  は低い温度で分解し、離脱するようになる。事実、本発明による実施例では排気浄化触媒 1 1 の温度  $T_C$  をほぼ  $500^\circ\text{C}$  まで上昇させ、排気ガスの空燃比をリッチにすれば排気浄化触媒 1 1 に保持された  $\text{SO}_x$  を排気浄化触媒 1 1 から放出させることができる。

#### 【0068】

前述したように触媒担体上に  $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成した場合には触媒の温度を  $600^\circ\text{C}$  以上に上昇させないと  $\text{NO}_x$  吸収剤から  $\text{NO}_x$  が放出されない。しかしながら排気ガス温の低い圧縮着火式内燃機関において触媒の温度を  $600^\circ\text{C}$  以

上に上昇させかつ  $\text{SO}_x$  の放出作用が行われている間触媒の温度を  $600^\circ\text{C}$  以上に維持しておくことはかなり難しい。しかしながら排気ガス温の低い圧縮着火式内燃機関であっても触媒の温度をほぼ  $500^\circ\text{C}$  に上昇させることは容易であり、また触媒の温度をほぼ  $500^\circ\text{C}$  に維持することも容易である。即ち、 $\text{SO}_x$  を放出させるのに必要な触媒の温度を  $600^\circ\text{C}$  以上からほぼ  $500^\circ\text{C}$  まで低下できるということは極めて大きな意味がある。本発明は、アルミナからなる触媒担体 50 の表面上に白金 51 のみを担持した場合に白金 51 の表面全体が酸素被毒を受けないようにすれば極めて高い  $\text{NO}_x$  浄化率を得られることを見出したことに大きな意味があるが、 $\text{SO}_x$  を放出させるのに必要な排気浄化触媒 11 の温度をほぼ  $500^\circ\text{C}$  まで低下できることを見出したことも極めて大きな意味がある。

#### 【0069】

ところで前述したように触媒担体 50 にランタン La 或いはバリウム Ba 等の添加物 52 を添加することによって触媒担体 50 の表面の塩基点の塩基性を高めると排気ガスの空燃比がリーンのときに触媒担体 50 上に保持される  $\text{NO}_x$  量を増大することができ、斯くして特に高温側での  $\text{NO}_x$  浄化率を高めることができる。しかしながら触媒担体 50 の表面の塩基点の塩基性を高めると触媒担体 50 上に保持される  $\text{SO}_x$  量が増大し、しかも  $\text{SO}_x$  に対する保持力が増大する。その結果、 $\text{SO}_x$  を放出させるのに必要な排気浄化触媒 11 の  $\text{SO}_x$  放出温度が上昇する。

#### 【0070】

この場合、 $\text{SO}_x$  放出温度が高くなりすぎると排気浄化触媒 11 の温度を  $\text{SO}_x$  放出温度まで上昇させるのが困難となり、従って塩基点の塩基性を高めるといっても、容易に  $\text{SO}_x$  の放出作用を行うことができるか否かの観点から限度がある。即ち、圧縮着火式内燃機関において比較的容易に排気浄化触媒 11 の温度を上昇しうる限度はほぼ  $550^\circ\text{C}$  であり、従って触媒担体 50 にランタン La 或いはバリウム Ba 等の添加物 52 を添加する場合には添加物 52 の添加量を  $\text{SO}_x$  放出温度がほぼ  $550^\circ\text{C}$  となる量以下とすることが好ましい。

#### 【0071】

なお、触媒担体 50 としてはアルミナばかりでなく、触媒担体表面に塩基点が

存在する担体であれば従来より知られている種々の担体を用いることができる。

#### 【0072】

次に $\text{NO}_x$  および $\text{SO}_x$  の処理について具体的な実施例に基づいて説明する。

#### 【0073】

まず初めに、貴金属触媒、例えば白金51の酸素被毒量を算出し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比をリーンからリッチに切り換え、それによって白金51の酸素被毒を解消するようにした第1実施例について説明する。

#### 【0074】

図5 (A) に示されるように単位時間当りの白金51の酸素被毒量 $W$ は排気ガス中の酸素濃度に比例する。また、図5 (B) に示されるように単位時間当りの白金51の酸素被毒量 $W$ は排気浄化触媒11の温度が高くなるほど増大する。ここで排気ガス中の酸素濃度および排気浄化触媒11の温度は機関の運転状態から定まり、即ちこれらは燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ の関数であり、従って単位時間当りの白金51の酸素被毒量 $W$ は燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ の関数となる。第1実施例では燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ に応じた単位時間当りの白金51の酸素被毒量 $W$ が予め実験により求められており、この酸素被毒量 $W$ が燃料噴射量 $Q$ と機関回転数 $N$ の関数として図5 (C) に示すようにマップの形で予めROM 32内に記憶されている。

#### 【0075】

図6は $\text{NO}_x$  および $\text{SO}_x$  の放出制御のタイムチャートを示している。図6に示されるように酸素被毒量 $W$ の積算値 $\Sigma W$ が許容値 $W_X$ を越える毎に還元剤供給弁13から還元剤が供給され、排気浄化触媒11に流入する排気ガスの空燃比 $A/F$ がリーンからリッチに一時的に切り換えられる。このとき白金51の酸素被毒は解消され、触媒担体50上に吸着又は保持されている $\text{NO}_x$  が触媒担体50から放出され、還元される。

#### 【0076】

一方、排気浄化触媒11上に保持されている $\text{SO}_x$  量の積算値 $\Sigma \text{SO}_x$ も算出されており、この $\text{SO}_x$  量の積算値 $\Sigma \text{SO}_x$ が許容値 $S_X$ を越えると排気浄化触



媒 11 からの  $\text{SO}_x$  放出作用が行われる。即ち、まず初めに排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  が  $\text{SO}_x$  放出温度  $T_X$  に達するまで上昇せしめられる。この  $\text{SO}_x$  放出温度  $T_X$  は触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されていないときにはほぼ  $500^\circ\text{C}$  であり、触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されているときには添加剤 52 の添加量に応じたほぼ  $500^\circ\text{C}$  から  $550^\circ\text{C}$  の間の温度である。

【0077】

排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  が  $\text{SO}_x$  放出温度  $T_X$  に達すると排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられ、排気浄化触媒 11 からの  $\text{SO}_x$  の放出が開始される。 $\text{SO}_x$  が放出されている間、排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  は  $\text{SO}_x$  放出温度  $T_X$  以上に保持され、排気ガスの空燃比はリッチに維持される。次いで  $\text{SO}_x$  放出作用が完了すると排気浄化触媒 11 の昇温作用は停止され、排気ガスの空燃比がリーンに戻される。

【0078】

上述したように排気浄化触媒 11 から  $\text{SO}_x$  を放出すべきときには排気浄化触媒 11 の温度が  $\text{NO}_x$  放出温度  $T_X$  に達するまで上昇せしめられる。次にこのように排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  を上昇させる方法について図 7 を参照しつつ説明する。

【0079】

排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  を上昇させるのに有効な方法の一つは燃料噴射時期を圧縮上死点以後まで遅角させる方法である。即ち、通常主燃料  $Q_m$  は図 7 において、(I) に示されるように圧縮上死点付近で噴射される。この場合、図 7 の (II) に示されるように主燃料  $Q_m$  の噴射時期が遅角されると後燃え期間が長くなり、斯くして排気ガス温が上昇する。排気ガス温が高くなるとそれに伴って排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  が上昇する。

【0080】

また、排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  を上昇させるために図 7 の (III) に示されるように主燃料  $Q_m$  に加え、吸気上死点付近において補助燃料  $Q_v$  を噴射することもできる。このように補助燃料  $Q_v$  を追加的に噴射すると補助燃料  $Q_v$  分だけ燃焼せしめられる燃料が増えるために排気ガス温が上昇し、斯くして排気浄化

触媒 11 の温度  $TC$  が上昇する。

【0081】

一方、このように吸気上死点付近において補助燃料  $Q_v$  を噴射すると圧縮行程中に圧縮熱によってこの補助燃料  $Q_v$  からアルデヒド、ケトン、パーオキシド、一酸化炭素等の中間生成物が生成され、これら中間生成物によって主燃料  $Q_m$  の反応が加速される。従ってこの場合には図 7 の (III) に示されるように主燃料  $Q_m$  の噴射時期を大巾に遅らせても失火を生ずることなく良好な燃焼が得られる。即ち、このように主燃料  $Q_m$  の噴射時期を大巾に遅らせることができるので排気ガス温はかなり高くなり、斯くして排気浄化触媒 11 の温度  $TC$  をすみやかに上昇させることができる。

【0082】

また、排気浄化触媒 11 の温度  $TC$  を上昇させるために図 7 の (IV) に示されるように主燃料  $Q_m$  に加え、膨張行程中又は排気行程中に補助燃料  $Q_p$  を噴射することもできる。即ち、この場合、大部分の補助燃料  $Q_p$  は燃焼することなく未燃  $HC$  の形で排気通路内に排出される。この未燃  $HC$  は排気浄化触媒 11 上において過剰酸素により酸化され、このとき発生する酸化反応熱によって排気浄化触媒 11 の温度  $TC$  が上昇せしめられる。

【0083】

図 8 は白金 51 の酸素被毒を解消すべきことを示す被毒解消フラグと  $SO_x$  を放出すべきことを示す  $SO_x$  放出フラグの制御ルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

【0084】

図 8 を参照するとまず初めにステップ 100 において図 5 (C) に示されるマップから単位時間当りの酸素被毒量  $W$  が算出される。次いでステップ 101 では酸素被毒量  $W$  を  $\Sigma W$  に加算することによって酸素被毒量の積算値  $\Sigma W$  が算出される。次いでステップ 102 では酸素被毒量の積算値  $\Sigma W$  が許容値  $WX$  を越えたか否か、即ち白金 51 の表面全体が酸素被毒を受ける少し前であるか否かが判別される。 $\Sigma W \leq WX$  のときにはステップ 104 にジャンプする。これに対して  $\Sigma W > WX$  のときにはステップ 103 に進んで被毒解消フラグがセットされ、次いで

ステップ104に進む。

【0085】

ステップ104では燃料噴射量 $Q$ に定数 $k$ を乗算した値 $k \cdot Q$ が $\Sigma SO_x$ に加算される。燃料中には一定量のイオウが含まれており、従って単位時間当りに排気浄化触媒11に保持される $SO_x$ 量は $k \cdot Q$ で表わすことができる。従って $k \cdot Q$ に $\Sigma SO_x$ を加算することによって得られる $\Sigma SO_x$ は排気浄化触媒11上に保持された $SO_x$ 量の積算値を表わしている。次いでステップ105では $SO_x$ 量の積算値 $\Sigma SO_x$ が許容値 $SX$ を越えたか否かが判別される。 $\Sigma SO_x \leq SX$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma SO_x > SX$ になるとステップ106に進んで $SO_x$ 放出フラグがセットされる。

【0086】

次に図9を参照しつつ還元剤の供給制御ルーチンについて説明する。

【0087】

図9を参照するとまず初めにステップ200において被毒解消フラグがセットされているか否かが判別される。被毒解消フラグがセットされていないときにはステップ208にジャンプする。これに対し被毒解消フラグがセットされているときにはステップ201に進んで排気浄化触媒11の温度が許容温度 $TL$ よりも低いか否かが判別される。この許容温度 $TL$ は例えば $NO_x$ 浄化率が30パーセントになる排気浄化触媒11の温度 $TC$ であってアルミナからなる触媒担体50上に白金51のみを担持したときにはこの許容温度 $TL$ はほぼ $400^\circ C$ である。 $TC \geq TL$ のとき、即ち排気ガスの空燃比をリッチにしても高い $NO_x$ 浄化率を得られないときにはステップ208にジャンプする。即ち、排気浄化触媒11の温度 $TC$ がほぼ $400^\circ C$ を越えると空燃比のリーンからリッチへの切換作用が禁止される。これに対して $TC < TL$ のとき、即ち排気ガスの空燃比をリッチにすれば高い $NO_x$ 浄化率を得られるときにはステップ202に進む。

【0088】

ステップ202では排気ガスの空燃比を例えば13程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ203では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常10秒以下である。次いでス

ステップ 2 0 4 では還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 2 0 5 ではステップ 2 0 3 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ 2 0 8 にジャンプし、このとき還元剤の供給が続行されて排気ガスの空燃比が 1 3 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち白金 5 1 の酸素被毒が解消されたときにはステップ 2 0 6 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 2 0 7 に進んで  $\Sigma W$  および被毒解消フラグがクリアされる。次いでステップ 2 0 8 に進む。

#### 【 0 0 8 9 】

ステップ 2 0 8 では  $SO_x$  放出フラグがセットされているか否かが判別される。  $SO_x$  放出フラグがセットされていないときには処理サイクルを完了する。これに対して  $SO_x$  放出フラグがセットされているときにはステップ 2 0 9 に進んで排気浄化触媒 1 1 の昇温制御が行われる。即ち、燃料噴射弁 3 からの燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更される。燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更されると排気ガス温が上昇し、斯くして排気浄化触媒 1 1 の温度が上昇する。次いでステップ 2 1 0 に進む。

#### 【 0 0 9 0 】

ステップ 2 1 0 では温度センサ 2 0 により検出された排気浄化触媒 1 1 の温度  $TC$  が  $SO_x$  放出温度  $TX$  以上になったか否かが判別される。  $TC < TX$  のときには処理サイクルを完了する。これに対して  $TC \geq TX$  になるとステップ 2 1 1 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 1 4 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 2 1 2 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は数分程度である。次いでステップ 2 1 3 では還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 2 1 4 ではステップ 2 1 2 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときには処理サイクルを完了し、このとき還元剤の供給が続行されて排気ガスの空燃比が 1 4 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち排気浄化触媒 1 1

に保持されている  $\text{SO}_x$  の放出が完了したときにはステップ 215 に進んで還元剤の供給が停止される。次いでステップ 216 では排気浄化触媒 11 の昇温作用が停止され、次いでステップ 217 に進んで  $\Sigma \text{SO}_x$ ,  $\Sigma W$  および  $\text{SO}_x$  放出フラグがクリアされる。

#### 【0091】

図 11 および図 12 に第 2 実施例を示す。この第 2 実施例では排気管 21 内に配置されたセンサ 22 として、排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を検出することのできる  $\text{NO}_x$  濃度センサが用いられる。この  $\text{NO}_x$  濃度センサ 22 は図 11 (B) に示されるように  $\text{NO}_x$  濃度に比例した出力電圧  $V$  を発生する。

#### 【0092】

白金 51 の酸素被毒が進むと  $\text{NO}_x$  の浄化率が次第に低下し、その結果排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度が次第に増大する。従って貴金属触媒、例えば白金 51 の酸素被毒量は排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度から推定することができる。この第 2 実施例では排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度から推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたとき、即ち図 11 (A) に示されるように  $\text{NO}_x$  濃度センサ 22 の出力電圧  $V$  が設定値  $V_X$  を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

#### 【0093】

図 12 はこの第 2 実施例における還元剤の供給制御ルーチンを示している。

#### 【0094】

図 12 を参照すると、まず初めにステップ 300 において  $\text{NO}_x$  濃度センサ 22 の出力電圧  $V$  が設定値  $V_X$  を越えたか否かが判別される。 $V \leq V_X$  のときには図 10 のステップ 208 にジャンプする。これに対して  $V > V_X$  になるとステップ 301 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 1.3 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 302 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常 10 秒以下である。次いでステップ 303 では還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 304 ではステップ 302 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときには図 10 のステッ

プ208にジャンプし、このとき還元剤の供給が続行されて排気ガスの空燃比が13程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち白金51の酸素被毒が解消されたときにはステップ305に進んで還元剤の供給が停止され、次いで図10のステップ208に進む。

#### 【0095】

なお、この第2実施例でも図8に示すフラグの制御ルーチンが使用されるがこの第2実施例では酸素被毒量Wを算出する必要がないので、図8に示すフラグの制御ルーチンではステップ104からステップ106のみが実行される。また、第2実施例では上述したように図12に示すルーチンに続いて図10に示すルーチンが実行されるが図10に示すルーチンにおけるステップ217では $\Sigma SOX$ および $SO_x$  放出フラグのみがクリアされる。

#### 【0096】

図13および図14に第3実施例を示す。この第3実施例では貴金属触媒、例えば白金51の酸素被毒を解消するために排気ガスの空燃比がリッチにされたときに白金51の酸素被毒が解消されたか否かを判断し、白金51の酸素被毒が解消されたと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

#### 【0097】

具体的に言うところの第3実施例では排気管21内に配置されたセンサ22として排気浄化触媒11から流出する排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサが用いられる。図13に示されるように排気浄化触媒11に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられると、即ち還元剤供給弁13から還元剤が供給されると還元剤、即ち炭化水素は白金51上の酸素によって酸化され、白金51上に酸素が存在する間、排気浄化触媒11から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はほぼ理論空燃比に維持される。次いで白金51上の酸素がなくなると炭化水素は排気浄化触媒11を通り抜けるので排気浄化触媒11から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はリッチになる。従って排気浄化触媒11に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられた後、排気浄化触媒11から流出する排気ガスの空燃比 $(A$

／F) out がリッチになったときに白金 51 の酸素被毒が解消されたと判断することができる。

#### 【0098】

図 14 はこの第 3 実施例における還元剤の供給制御ルーチンを示している。

#### 【0099】

図 14 を参照すると、まず初めにステップ 400 において被毒解消フラグがセットされているか否かが判別される。被毒解消フラグがセットされていないときには図 10 のステップ 208 にジャンプする。これに対し被毒解消フラグがセットされているときにはステップ 401 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 13 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 402 に進んで還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 403 では空燃比センサ 22 により検出された排気ガスの空燃比 (A/F) out がリッチになったか否かが判別される。空燃比 (A/F) out がリッチでないときには図 10 のステップ 208 にジャンプする。これに対して空燃比 (A/F) out がリッチになると、即ち白金 51 の酸素被毒が解消されるとステップ 404 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 405 に進んで ΣW および被毒解消フラグがクリアされる。次いで図 10 のステップ 208 に進む。

#### 【0100】

次に排気浄化触媒 11 に代えてパティキュレートフィルタを用いた第 4 実施例について説明する。

#### 【0101】

図 15 (A) および (B) にこのパティキュレートフィルタ 11 の構造を示す。なお、図 15 (A) はパティキュレートフィルタ 11 の正面図を示しており、図 15 (B) はパティキュレートフィルタ 11 の側面断面図を示している。図 15 (A) および (B) に示されるようにパティキュレートフィルタ 11 はハニカム構造をなしており、互いに平行をなして延びる複数個の排気流通路 60, 61 を具備する。これら排気流通路は下流端が栓 62 により閉塞された排気ガス流入通路 60 と、上流端が栓 63 により閉塞された排気ガス流出通路 61 とにより構

成される。なお、図15 (A) においてハッチングを付した部分は栓63を示している。従って排気ガス流入通路60および排気ガス流出通路61は薄肉の隔壁64を介して交互に配置される。言い換えると排気ガス流入通路60および排気ガス流出通路61は各排気ガス流入通路60が4つの排気ガス流出通路61によって包囲され、各排気ガス流出通路61が4つの排気ガス流入通路60によって包囲されるように配置される。

#### 【0102】

パティキュレートフィルタ11は例えばコージライトのような多孔質材料から形成されており、従って排気ガス流入通路60内に流入した排気ガスは図15 (B) において矢印で示されるように周囲の隔壁64内を通して隣接する排気ガス流出通路61内に流出する。

#### 【0103】

この実施例では各排気ガス流入通路60および各排気ガス流出通路61の周壁面、即ち各隔壁64の両側表面上および隔壁64内の細孔内壁面上にはアルミナからなる触媒担体の層が形成されており、この触媒担体上に貴金属触媒が担持されている。なお、この実施例では貴金属触媒として白金Ptが用いられている。

#### 【0104】

この実施例においてもアルミナからなる触媒担体上に白金が担持されており、第1実施例と同じ還元剤の供給制御が行われる。従ってこの実施例においても図4に示されるNO<sub>x</sub> 浄化率が得られる。

#### 【0105】

また、この実施例では排気ガス中に含まれるパティキュレートがパティキュレートフィルタ11内に捕獲され、捕獲されたパティキュレートは排気ガス熱によって順次燃焼せしめられる。もし多量のパティキュレートがパティキュレートフィルタ11上に推積した場合には噴射パターンが図7の噴射パターン (II) から (IV) のいずれかに切換えられ、排気ガス温が上昇せしめられる。それにより推積したパティキュレートが着火燃焼せしめられる。

#### 【0106】

図16および図17に圧縮着火式内燃機関の夫々別の実施例を示す。



## 【0107】

図16に示す実施例では排気浄化触媒11上流の排気通路内に排気浄化触媒11と同じ排気浄化触媒、又はパティキュレートフィルタ、又は $\text{NO}_x$ を選択的に還元する機能を有し $\text{NO}_x$ を吸収する機能を有さない $\text{NO}_x$ 選択還元触媒23が配置されており、図17に示す実施例では排気浄化触媒11下流の排気通路内にパティキュレートフィルタ、又は $\text{NO}_x$ を選択的に還元する機能を有し $\text{NO}_x$ を吸収する機能を有さない $\text{NO}_x$ 選択還元触媒23が配置されている。

## 【0108】

排気浄化触媒11上流の排気通路内に排気浄化触媒11と同じ排気浄化触媒23を配置すると下流側の排気浄化触媒11の方が上流側の排気浄化触媒23よりも温度が低くなるために上流側の排気浄化触媒23の温度が高くなって $\text{NO}_x$ 浄化率が低下したときに下流側の排気浄化触媒11において高い $\text{NO}_x$ 浄化率を得ることができる。また、パティキュレートフィルタ23は貴金属触媒および触媒担体を有さないものであってもよいし、貴金属触媒および触媒担体を有するものであってもよい。また、 $\text{NO}_x$ 選択還元触媒23としてはCu-ゼオライト触媒を用いることができる。ただし、Cu-ゼオライト触媒23は耐熱性が低いのでCu-ゼオライト触媒23を用いる場合には図17に示すようにCu-ゼオライト触媒23は排気浄化触媒11の下流側に配置することが好ましい。なお、図16および図17に示す実施例においても第1実施例と同様な方法で還元剤の供給制御が行われる。

## 【0109】

図18に圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す。

## 【0110】

この実施例では排気浄化触媒11下流の排気通路内に $\text{NO}_x$ を選択的に還元する機能を有し $\text{NO}_x$ を吸収する機能を有さない $\text{NO}_x$ 選択還元触媒24が配置される。この $\text{NO}_x$ 選択還元触媒24としては、チタニアを担体とし、この担体上に酸化バナジウムを担持した触媒 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ （以下、バナジウム・チタニア触媒という）、又はゼオライトを担体とし、この担体上に銅を担持した触媒 $\text{Cu}/\text{ZSM}5$ （以下、銅ゼオライト触媒という）が用いられる。

## 【0111】

また、 $\text{NO}_x$  選択還元触媒 24 と排気浄化触媒 11 間の排気通路内に尿素水溶液を供給するための尿素供給弁 25 が配置され、この尿素供給弁 25 には供給ポンプ 26 によって尿素水溶液が供給される。また、吸気通路内には吸入空気量検出器 27 が配置され、排気管 21 内に配置されたセンサ 22 として  $\text{NO}_x$  濃度センサが使用される。

## 【0112】

排気ガスの空燃比がリーンのときに尿素供給弁 25 から排気ガス中に尿素水溶液を供給すると排気ガス中に含まれる  $\text{NO}$  は  $\text{NO}_x$  選択還元触媒 24 上において尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  から発生するアンモニア  $\text{NH}_3$  により還元される（例えば  $2\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ）。この場合、排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  を還元して排気ガス中の  $\text{NO}_x$  を完全に除去するためには一定量の尿素が必要であり、以下、排気ガス中の  $\text{NO}_x$  を還元し完全に除去するために必要な尿素量を、尿素/ $\text{NO}_x$  の当量比が 1 の尿素量という。なお、尿素/ $\text{NO}_x$  の当量比が 1 であることを以下単に当量比 = 1 という。

## 【0113】

図 19 の実線は図 4 に示す値と同じであって排気浄化触媒 11 による  $\text{NO}_x$  浄化率と排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  との関係を示しており、図 19 の破線は排気ガス中の  $\text{NO}_x$  量に対して尿素量が当量比 = 1 となるように尿素水溶液を供給した場合の  $\text{NO}_x$  浄化率と  $\text{NO}_x$  選択還元触媒 24 の温度  $T_C$  との関係を示している。図 19 から、排気ガス中の  $\text{NO}_x$  量に対して尿素量が当量比 = 1 となるように尿素水溶液が供給された場合、 $\text{NO}_x$  選択還元触媒 24 の温度  $T_C$  がほぼ 300℃ 以上になると  $\text{NO}_x$  浄化率はほぼ 100 パーセントとなり、 $\text{NO}_x$  選択還元触媒 24 の温度  $T_C$  が低下するにつれて  $\text{NO}_x$  浄化率が低下することがわかる。

## 【0114】

この実施例では図 19 において排気浄化触媒 11 の温度  $T_C$  が設定温度  $T_L$ 、例えば 300℃ より低い領域 I では図 8 に示すフラグの制御ルーチンおよび図 9 および図 10 に示す還元剤の供給制御ルーチンによって還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給制御が行われる。従って領域 I では排気浄化触媒 11 により高い  $\text{N}$

$\text{NO}_x$  浄化率が得られる。なお、この場合、図19からわかるように図9のステップ201におけるTLは300℃である。

#### 【0115】

一方、図19において $\text{NO}_x$  選択還元触媒24の温度TCが設定温度TN (< TL) より高い領域では図20に示す尿素水溶液の供給制御ルーチンにより尿素水溶液が供給され、それによって $\text{NO}_x$  選択還元触媒24による $\text{NO}_x$  の浄化が行われる。

#### 【0116】

即ち、図20を参照するとまず初めにステップ500において $\text{NO}_x$  選択還元触媒24の温度TCが設定温度TN、例えば250℃よりも高いか否かが判別される。TC ≤ TNのときには処理サイクルを完了する。これに対してTC > TNのときにはステップ501に進んで $\text{NO}_x$  濃度センサ22により検出された $\text{NO}_x$  濃度と吸入空気量検出器27により検出された吸入空気量から単位時間当りに燃焼室2から排出される $\text{NO}_x$  量が求められ、この $\text{NO}_x$  量に基づいて $\text{NO}_x$  量に対し当量比=1となる単位時間当りの尿素量が算出される。次いでステップ502では算出された尿素量から尿素水溶液の供給量が算出され、次いでステップ503ではステップ502において算出された量の尿素水溶液が尿素供給弁13から供給される。従って領域IIでは $\text{NO}_x$  選択還元触媒24により高い $\text{NO}_x$  浄化率が得られる。

#### 【0117】

図19からわかるように領域Iと領域IIの重なる領域では排気浄化触媒11による $\text{NO}_x$  の浄化作用と $\text{NO}_x$  選択還元触媒24による $\text{NO}_x$  の浄化作用とが行われ、従ってこの領域における $\text{NO}_x$  浄化率はほぼ100パーセントとなる。従って広い温度領域に亘って高い $\text{NO}_x$  浄化率を得ることができる。

#### 【0118】

次に排気浄化触媒11等を昇温し、排気ガスの空燃比をリッチにするのに適した低温燃焼方法について説明する。

#### 【0119】

図1に示される圧縮着火式内燃機関ではEGR率 (EGRガス量 / (EGRガ

ス量+吸入空気量) ) を増大していくとスモークの発生量が次第に増大してピークに達し、更にEGR率を高めていくと今度はスモークの発生量が急激に低下する。このことについてEGRガスの冷却度合を変えたときのEGR率とスモークとの関係を示す図21を参照しつつ説明する。なお、図21において曲線AはEGRガスを強力に冷却してEGRガス温をほぼ90℃に維持した場合を示しており、曲線Bは小型の冷却装置でEGRガスを冷却した場合を示しており、曲線CはEGRガスを強制的に冷却していない場合を示している。

#### 【0120】

図21の曲線Aで示されるようにEGRガスを強力に冷却した場合にはEGR率が50パーセントよりも少し低いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ55パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。一方、図21の曲線Bで示されるようにEGRガスを少し冷却した場合にはEGR率が50パーセントよりも少し高いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ65パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。また、図21の曲線Cで示されるようにEGRガスを強制的に冷却していない場合にはEGR率が55パーセントの付近でスモークの発生量がピークとなり、この場合にはEGR率をほぼ70パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。

#### 【0121】

このようにEGRガス率を55パーセント以上にするとスモークが発生しなくなるのは、EGRガスの吸熱作用によって燃焼時における燃料および周囲のガス温がさほど高くなり、即ち低温燃焼が行われ、その結果炭化水素が煤まで成長しないからである。

#### 【0122】

この低温燃焼は、空燃比にかかわらずにスモークの発生を抑制しつつ $\text{NO}_x$ の発生量を低減することができるという特徴を有する。即ち、空燃比がリッチにされると燃料が過剰となるが燃焼温度が低い温度に抑制されているために過剰な燃料は煤まで成長せず、斯くしてスモークが発生することがない。また、このとき $\text{NO}_x$ も極めて少量しか発生しない。一方、平均空燃比がリーンるとき、或いは

空燃比が理論空燃比のときでも燃焼温度が高くなれば少量の煤が生成されるが低温燃焼下では燃焼温度が低い温度に抑制されているためにスモークは全く発生せず、 $\text{NO}_x$  も極めて少量しか発生しない。

#### 【0123】

一方、この低温燃焼を行うと燃料およびその周囲のガス温は低くなるが排気ガス温は上昇する。このことについて図22 (A), (B) を参照しつつ説明する。

#### 【0124】

図22 (A) の実線は低温燃焼が行われたときの燃焼室5内の平均ガス温  $T_g$  とクランク角との関係を示しており、図22 (A) の破線は通常の燃焼が行われたときの燃焼室5内の平均ガス温  $T_g$  とクランク角との関係を示している。また、図22 (B) の実線は低温燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  とクランク角との関係を示しており、図22 (B) の破線は通常の燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  とクランク角との関係を示している。

#### 【0125】

低温燃焼が行われているときには通常の燃焼が行われているときに比べてEGRガス量が多く、従って図22 (A) に示されるように圧縮上死点前は、即ち圧縮行程中は実線で示す低温燃焼時における平均ガス温  $T_g$  のほうが破線で示す通常の燃焼時における平均ガス温  $T_g$  よりも高くなっている。なお、このとき図22 (B) に示されるように燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  は平均ガス温  $T_g$  とほぼ同じ温度になっている。

#### 【0126】

次いで圧縮上死点付近において燃焼が開始されるがこの場合、低温燃焼が行われているときには図22 (B) の実線で示されるようにEGRガスの吸熱作用により燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  はさほど高くない。これに対して通常の燃焼が行われている場合には燃料周りに多量の酸素が存在するために図22 (B) の破線で示されるように燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  は極めて高くなる。このように通常の燃焼が行われた場合には燃料およびその周囲のガス温  $T_f$  は

低温燃焼が行われている場合に比べてかなり高くなるが大部分を占めるそれ以外のガスの温度は低温燃焼が行われている場合に比べて通常の燃焼が行われている場合の方が低くなっており、従って図22(A)に示されるように圧縮上死点付近における燃焼室2内の平均ガス温 $T_g$ は低温燃焼が行われている場合の方が通常の燃焼が行われている場合に比べて高くなる。その結果、図22(A)に示されるように燃焼が完了した後の燃焼室2内の既燃ガス温は低温燃焼が行われた場合の方が通常の燃焼が行われた場合に比べて高くなり、斯くして低温燃焼を行うと排気ガス温が高くなる。

#### 【0127】

ところで機関の要求トルク $TQ$ が高くなると、即ち燃料噴射量が多くなると燃焼時における燃料および周囲のガス温が高くなるために低温燃焼を行うのが困難となる。即ち、低温燃焼を行いうるのは燃焼による発熱量が比較的少ない機関中低負荷運転時に限られる。図23において領域Iは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室5の不活性ガス量が多い第1の燃焼、即ち低温燃焼を行わせることのできる運転領域を示しており、領域IIは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室内の不活性ガス量が少ない第2の燃焼、即ち通常の燃焼しか行わせることのできない運転領域を示している。

#### 【0128】

図24は運転領域Iにおいて低温燃焼を行う場合の目標空燃比 $A/F$ を示しており、図25は運転領域Iにおいて低温燃焼を行う場合の要求トルク $TQ$ に応じたスロットル弁9の開度、EGR制御弁15の開度、EGR率、空燃比、噴射開始時期 $\theta_S$ 、噴射完了時期 $\theta_E$ 、噴射量を示している。なお、図25には運転領域IIにおいて行われる通常の燃焼時におけるスロットル弁9の開度等も合わせて示している。

#### 【0129】

図24および図25から運転領域Iにおいて低温燃焼が行われているときにはEGR率が55パーセント以上とされ、空燃比 $A/F$ が15.5から18程度のリーン空燃比とされることがわかる。なお、前述したように運転領域Iにおいて低温燃焼が行われているときには空燃比をリッチにしてもスモークはほとんど発

生しない。

【0130】

このように低温燃焼が行われているときにはほとんどスモークを発生させることなく空燃比をリッチにすることができる。従って酸素被毒の解消或いは $\text{SO}_x$ の放出のために排気ガスの空燃比をリッチにすべきときには低温燃焼を行い、低温燃焼のもとで空燃比をリッチにすることもできる。

【0131】

また、上述したように低温燃焼を行うと排気ガス温が上昇する。従って $\text{SO}_x$ の放出のため或いは推積したパーティキュレートを着火燃焼させるために排気ガス温を上昇すべきときに低温燃焼を行わせることもできる。

【0132】

【発明の効果】

高い $\text{NO}_x$  浄化率を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

圧縮着火式内燃機関の全体図である。

【図2】

排気浄化触媒の担体表面部分の断面を図解的に示す図である。

【図3】

還元剤供給による排気ガスの空燃比の変化を示す図である。

【図4】

$\text{NO}_x$  浄化率を示す図である。

【図5】

単位時間当りの酸素被毒量を示す図である。

【図6】

$\text{NO}_x$  および $\text{SO}_x$  放出制御のタイムチャートを示す図である。

【図7】

燃料の種々の噴射パターンを示す図である。

【図8】

各フラグを制御するためのフローチャートである。

【図 9】

還元剤の供給を制御するためのフローチャートである。

【図 10】

還元剤の供給を制御するためのフローチャートである。

【図 11】

排気ガスの空燃比制御を説明するための図である。

【図 12】

還元剤の供給制御を行うためのフローチャートである。

【図 13】

排気ガスの空燃比の変化を示す図である。

【図 14】

還元剤の供給を制御するためのフローチャートである。

【図 15】

パティキュレートフィルタを示す図である。

【図 16】

圧縮着火式内燃機関の別の実施例を示す全体図である。

【図 17】

圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図 18】

圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図 19】

NO<sub>x</sub> 浄化率を示す図である。

【図 20】

尿素水溶液の供給を制御するためのフローチャートである。

【図 21】

スモークの発生量を示す図である。

【図 22】

燃焼室内のガス温等を示す図である。



## 【図 2 3】

運転領域 I, II を示す図である。

## 【図 2 4】

空燃比  $A/F$  を示す図である。

## 【図 2 5】

スロットル弁開度等の変化を示す図である。

## 【符号の説明】

3…燃料噴射弁

4…吸気マニホールド

5…排気マニホールド

7…排気ターボチャージャ

11…排気浄化触媒

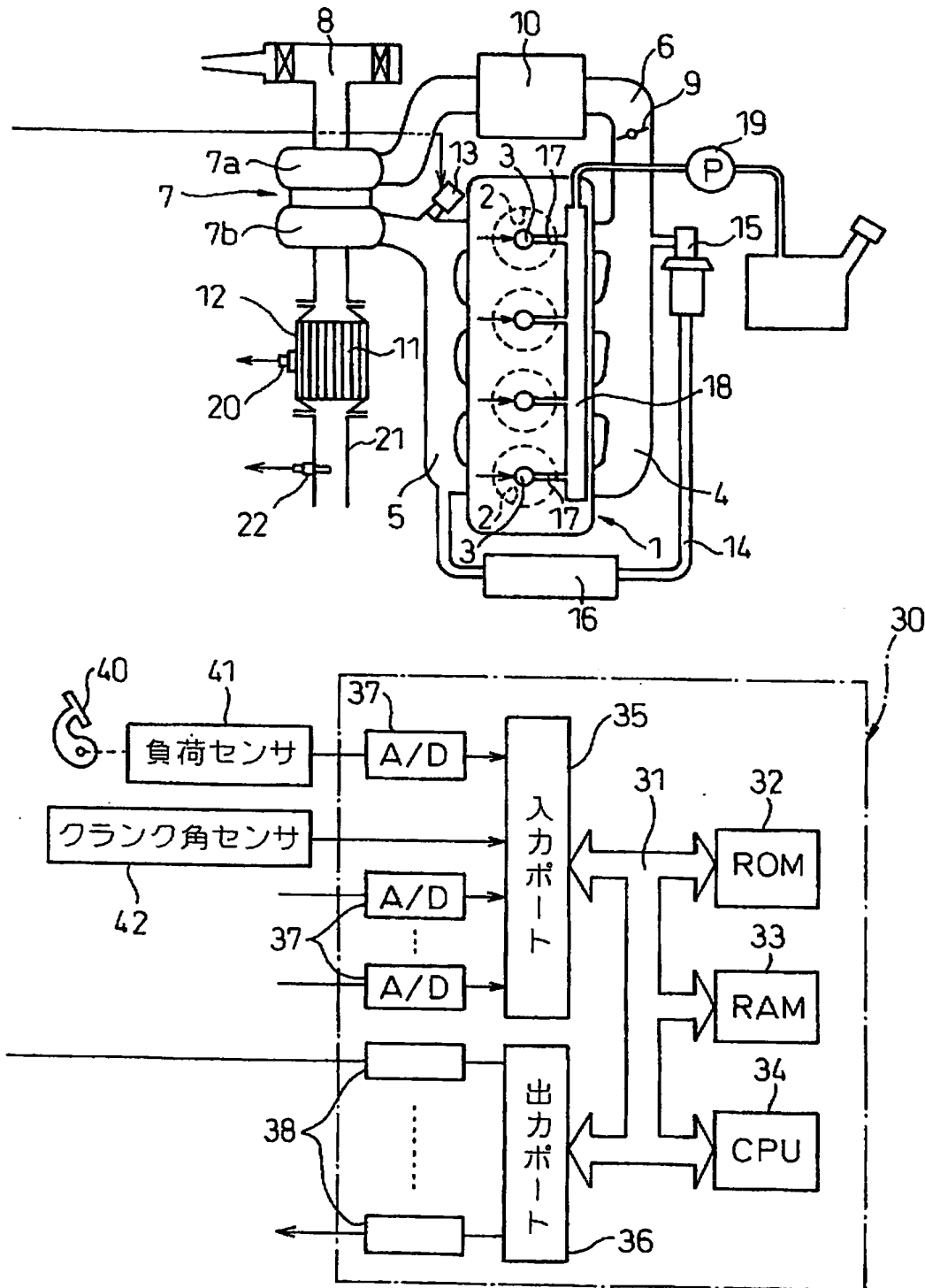
13…還元剤供給弁

【書類名】

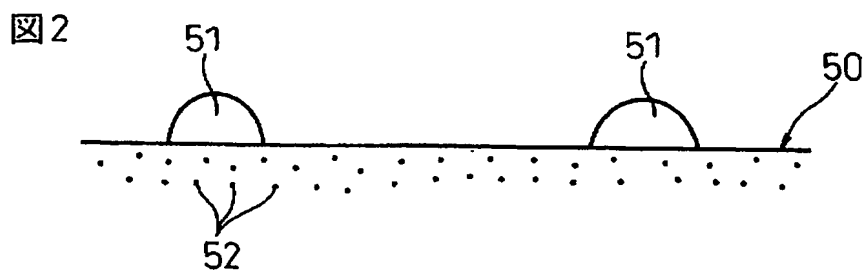
図面

【図 1】

図 1

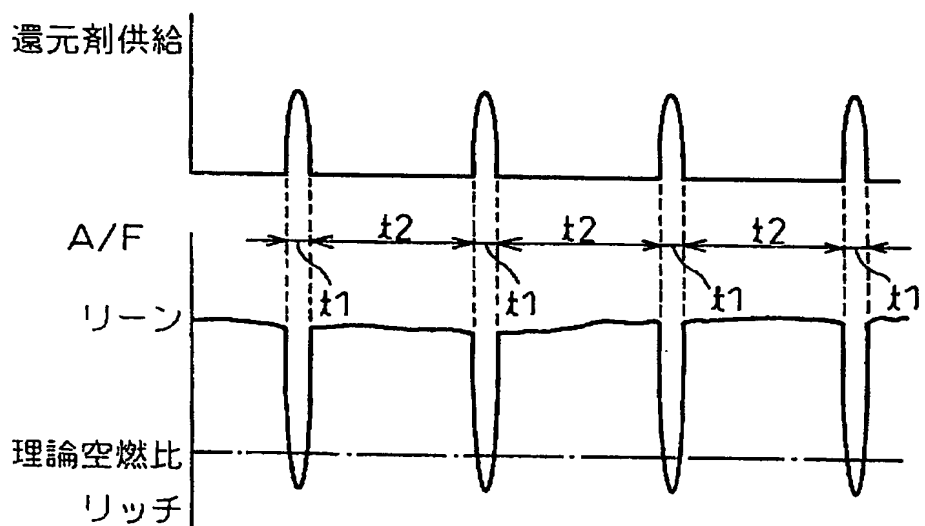


【図2】



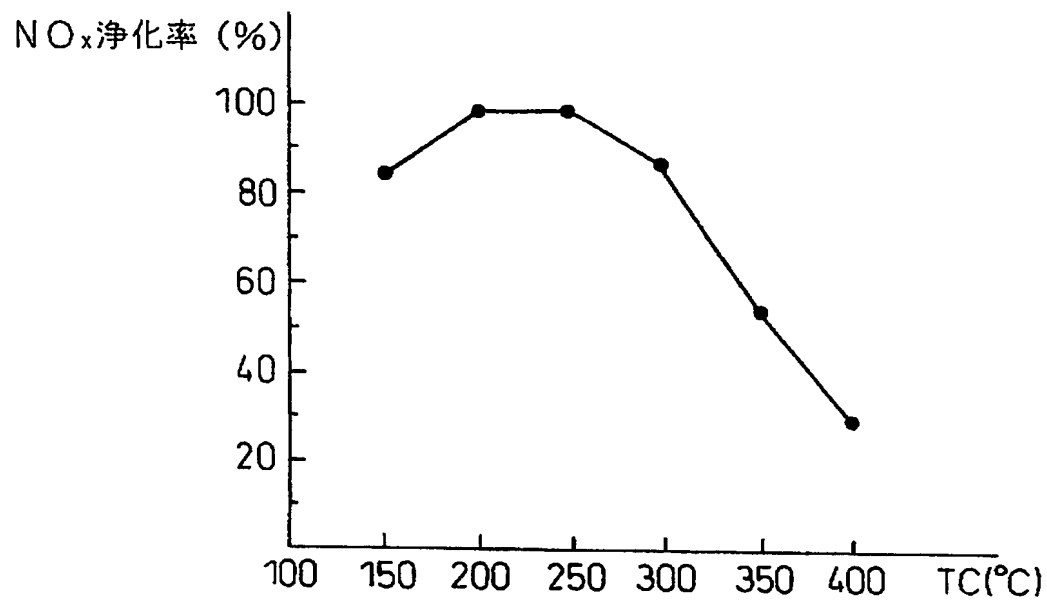
【図3】

図3



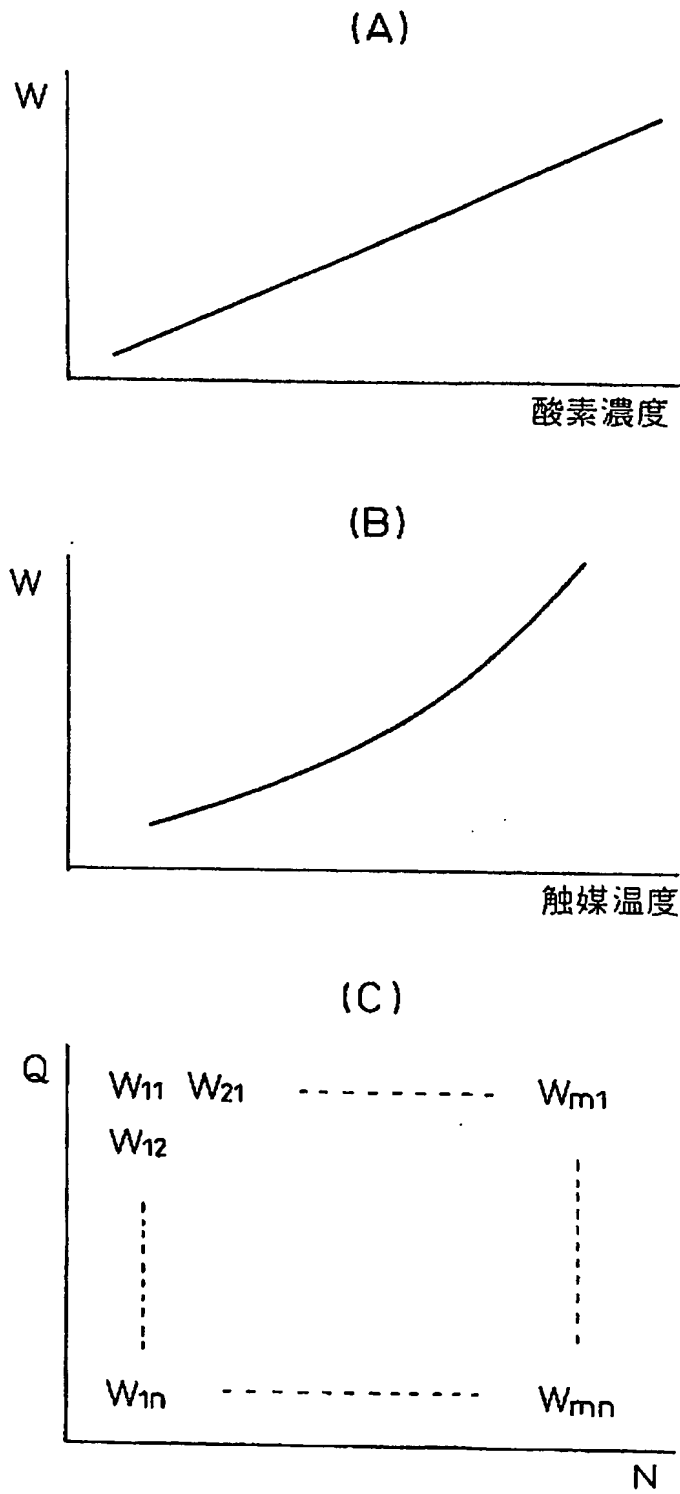
【図4】

図4



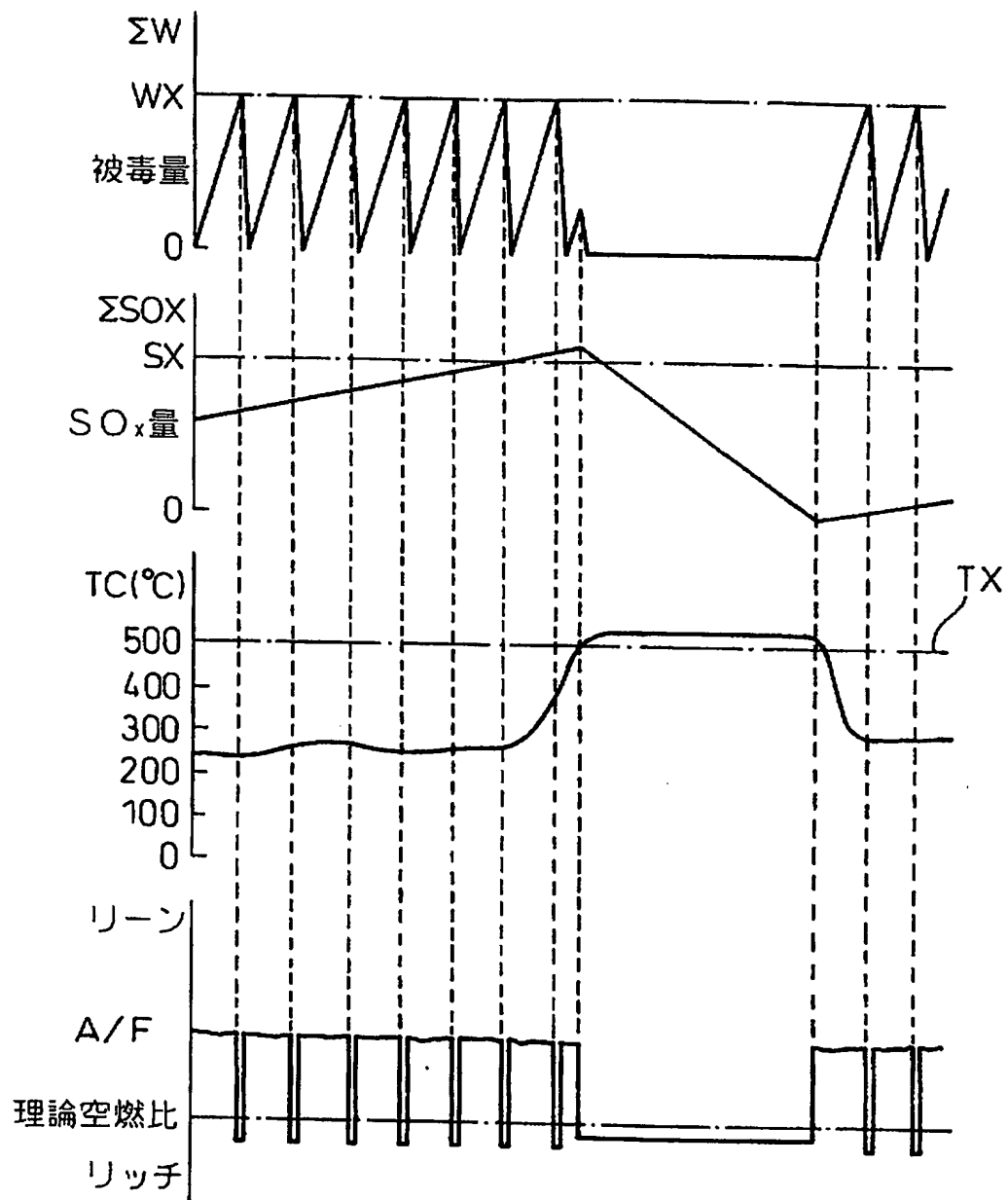
【図5】

図5



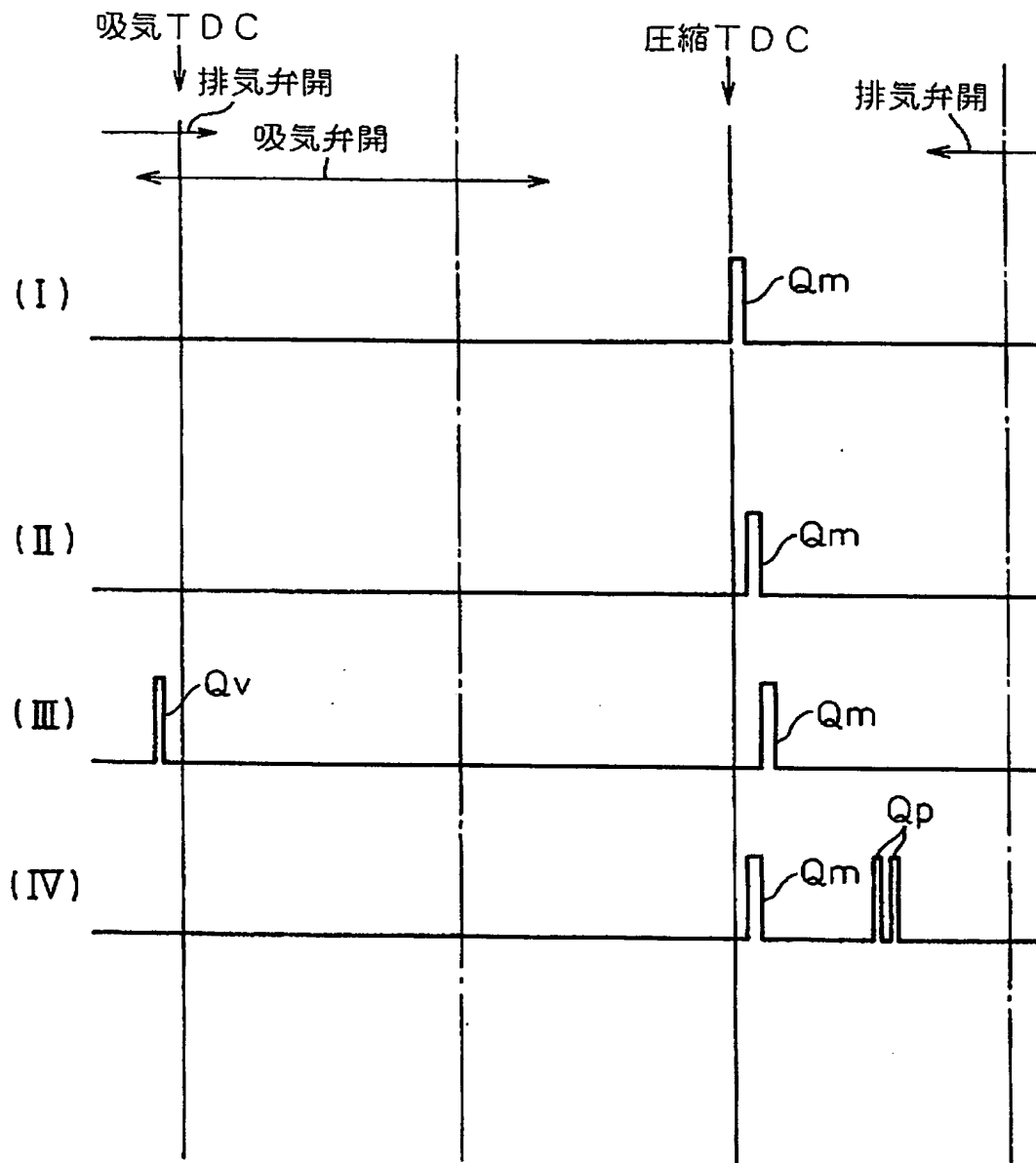
【図6】

図6



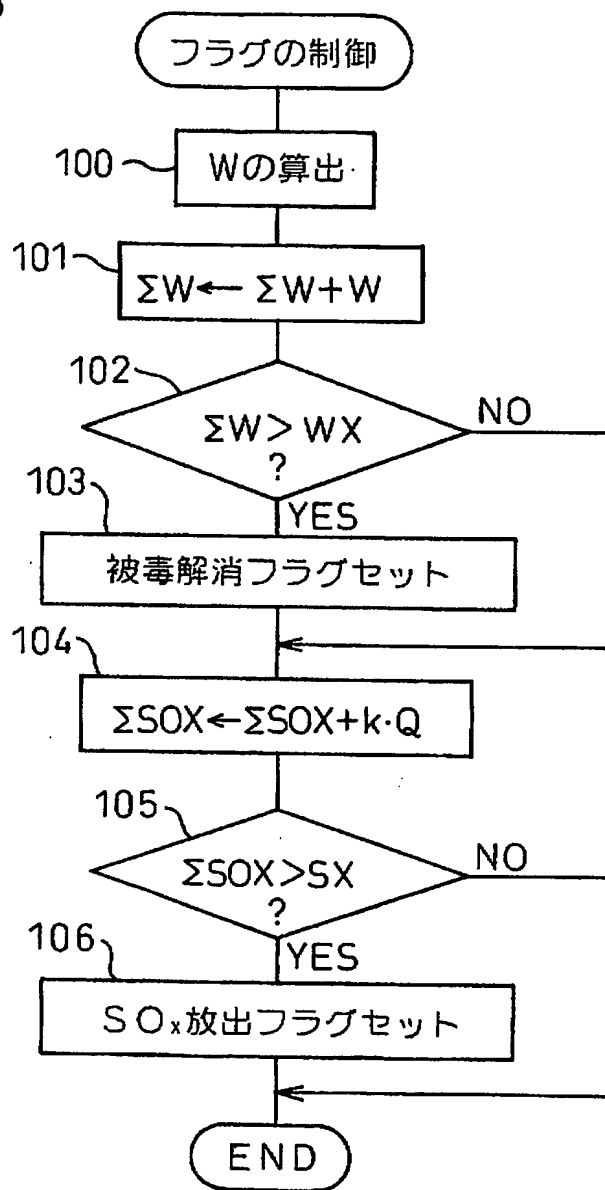
【図7】

図7



【図 8】

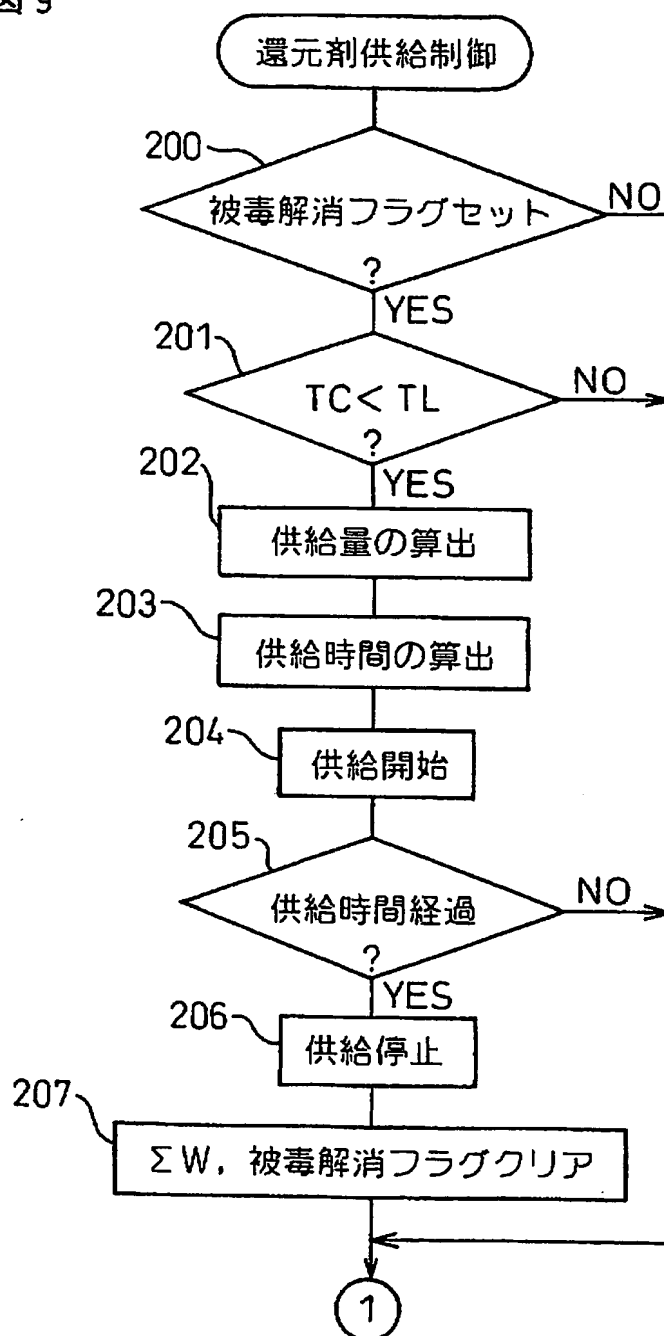
図 8





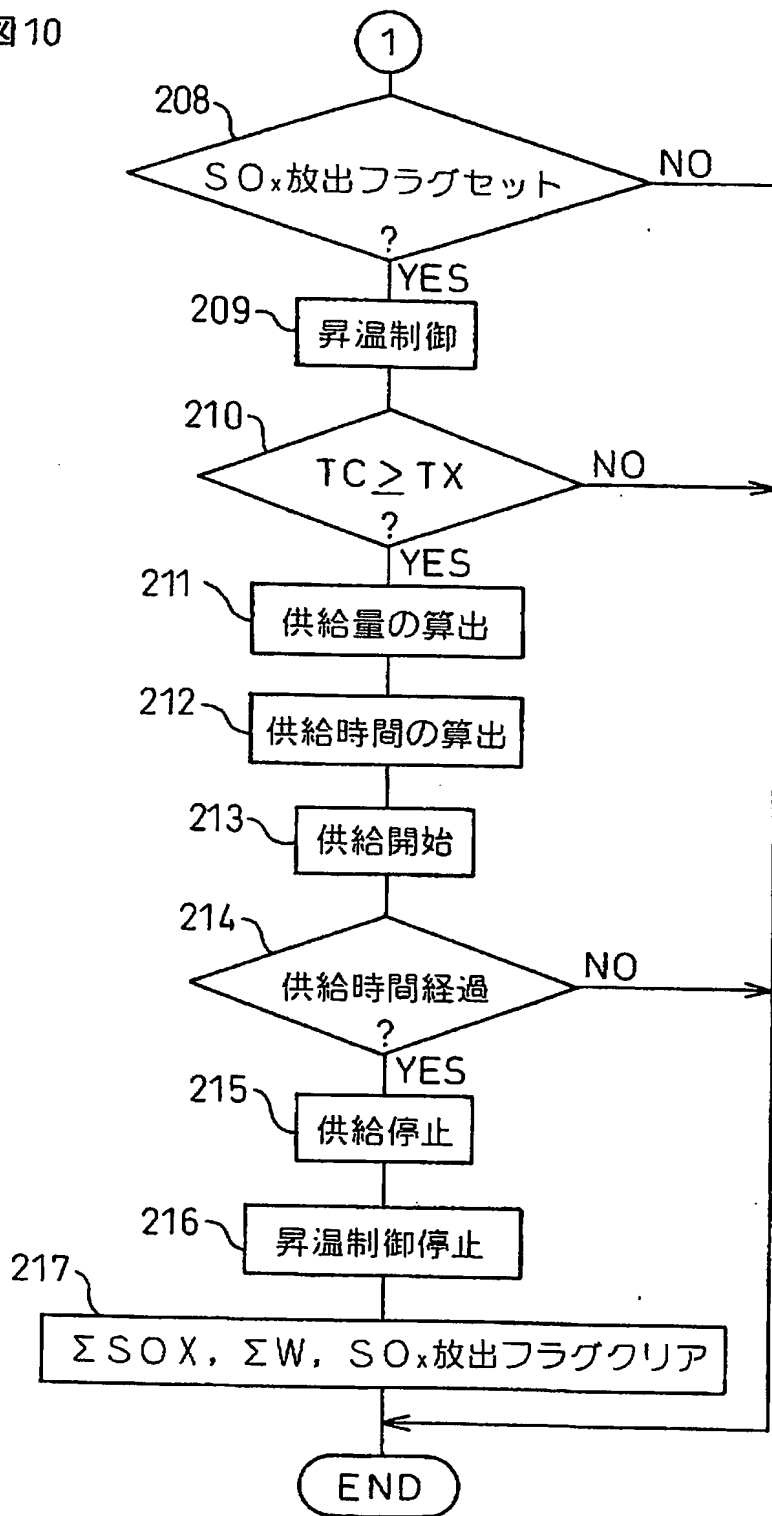
【図9】

図9



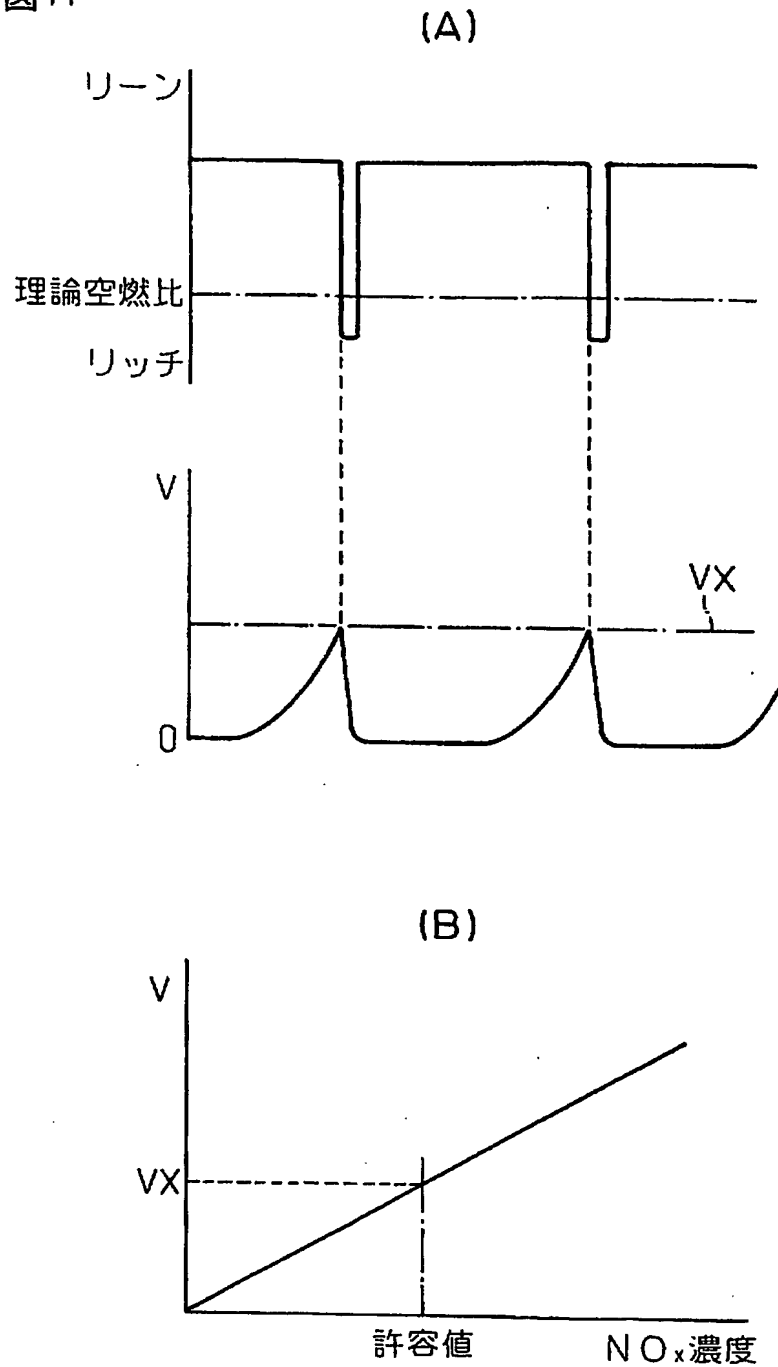
【図10】

図10



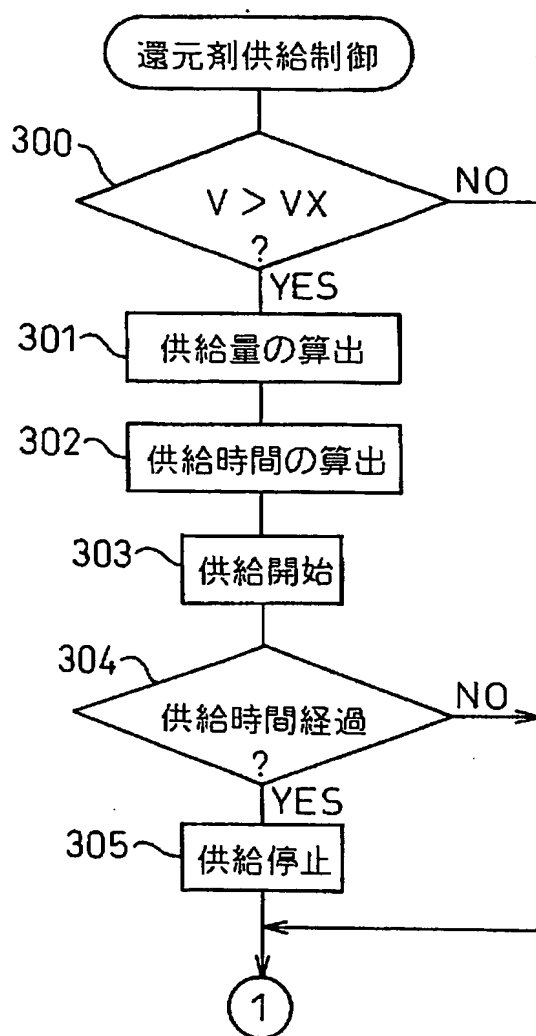
【図11】

図11



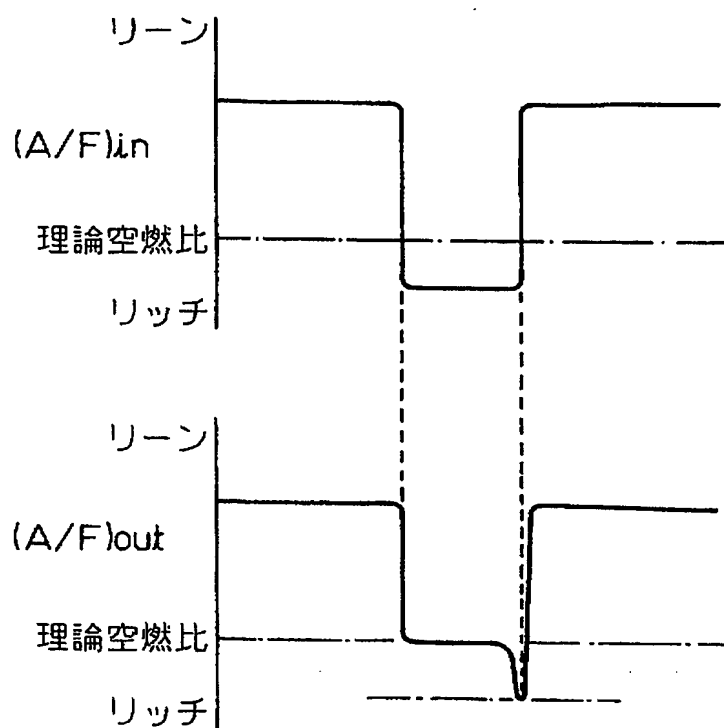
【図12】

図12



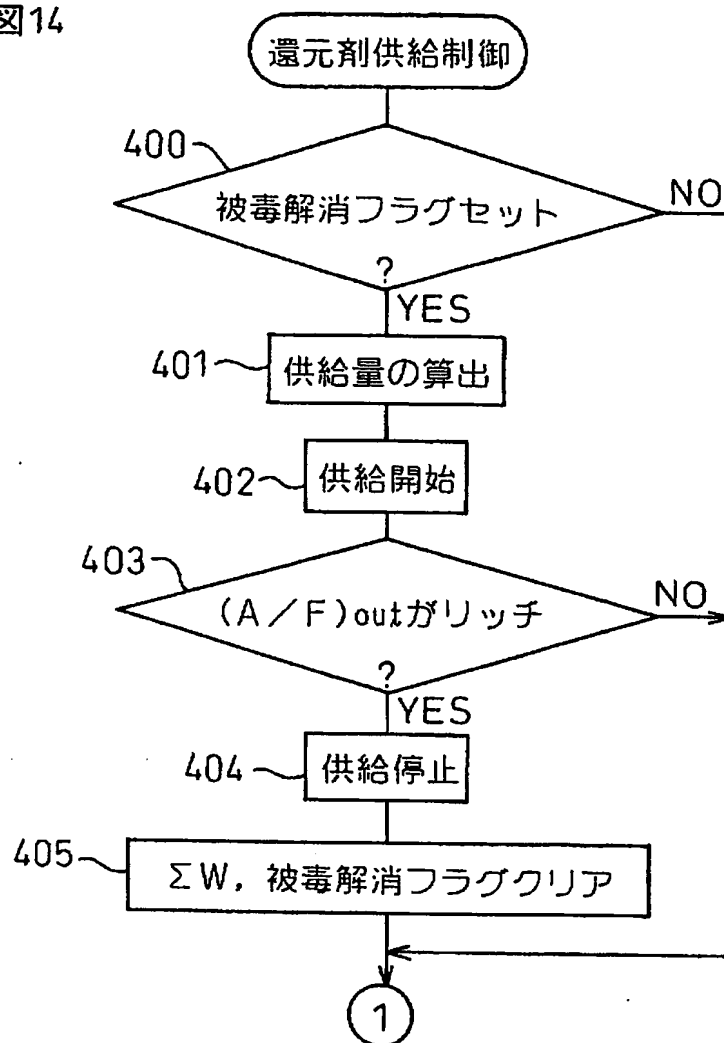
【図13】

図13



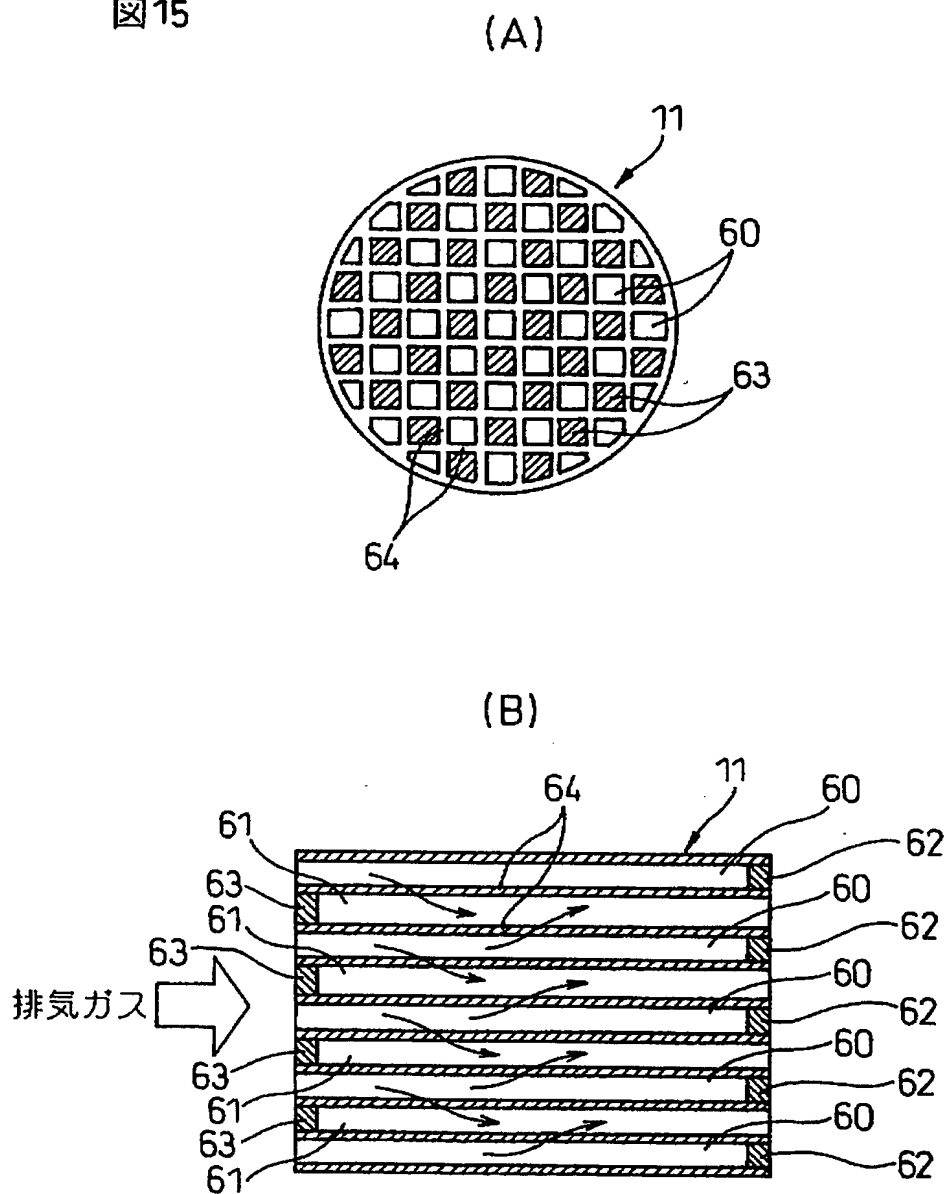
【図 14】

図 14



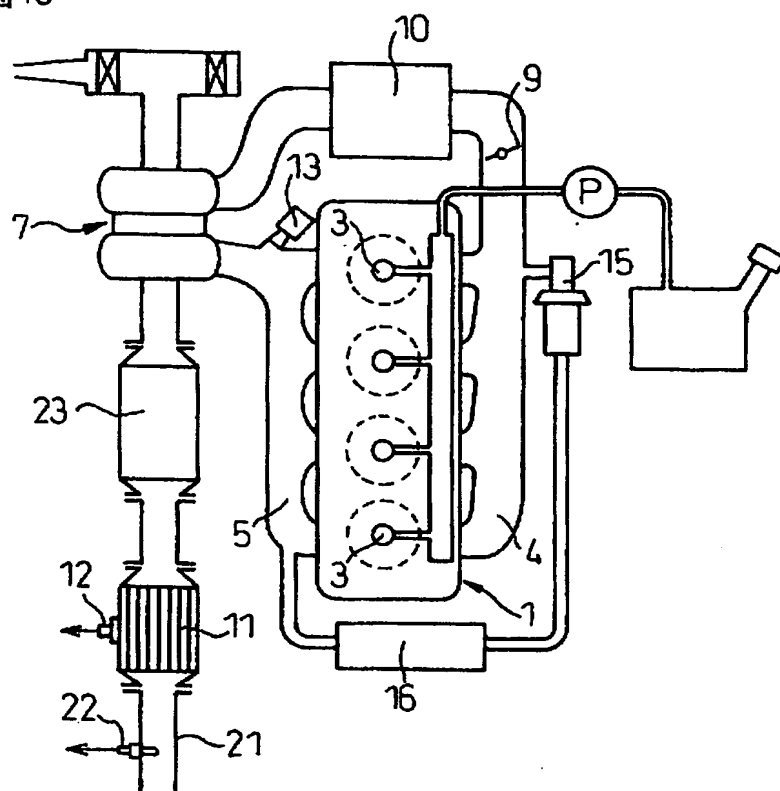
【図15】

図15



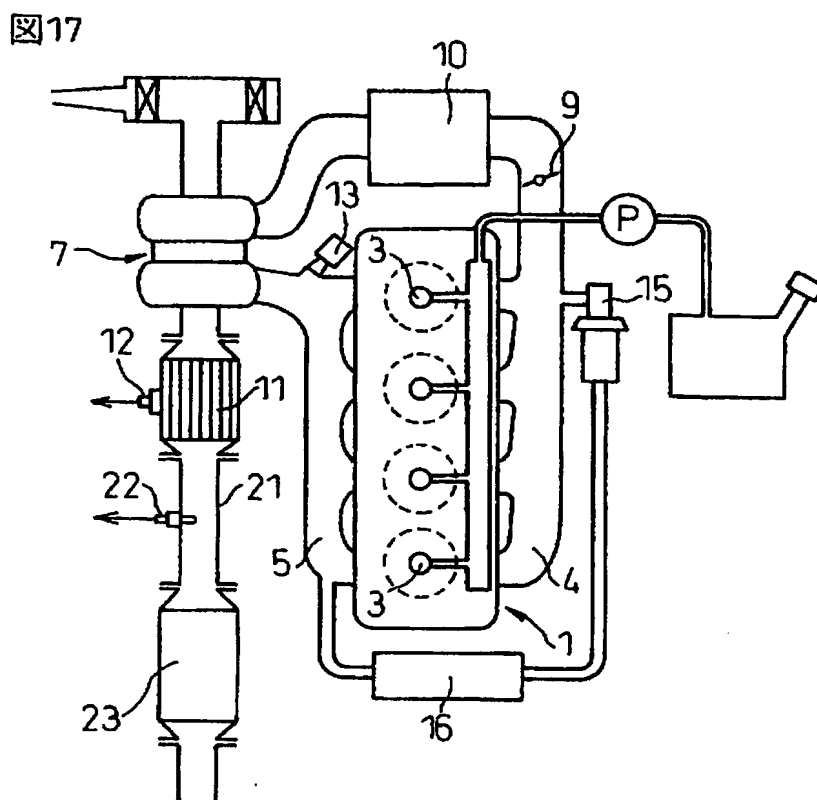
【図16】

図16



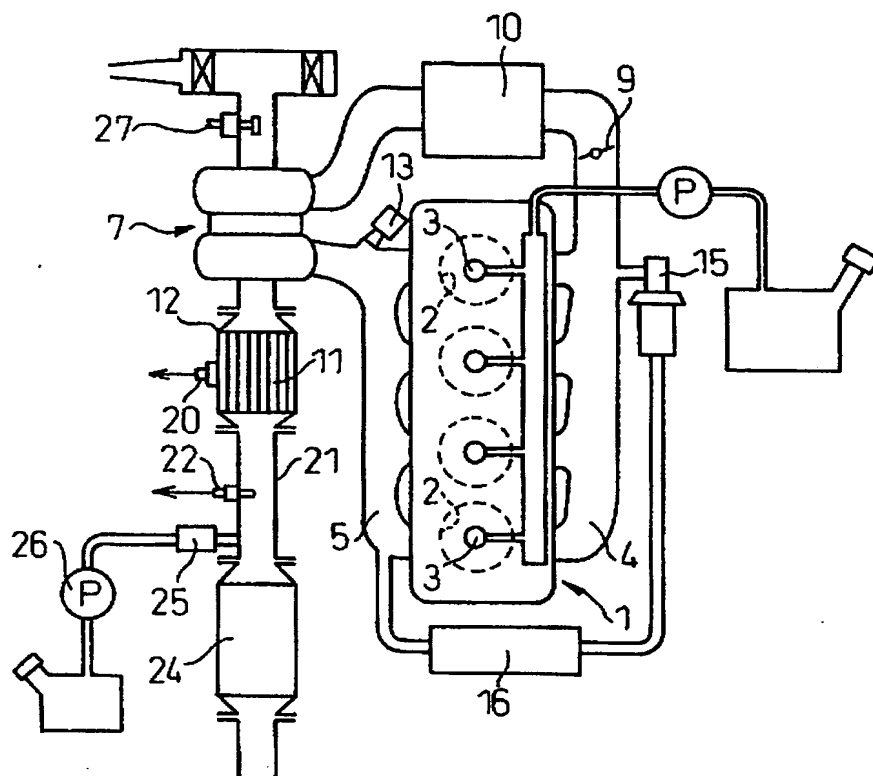


【図 17】



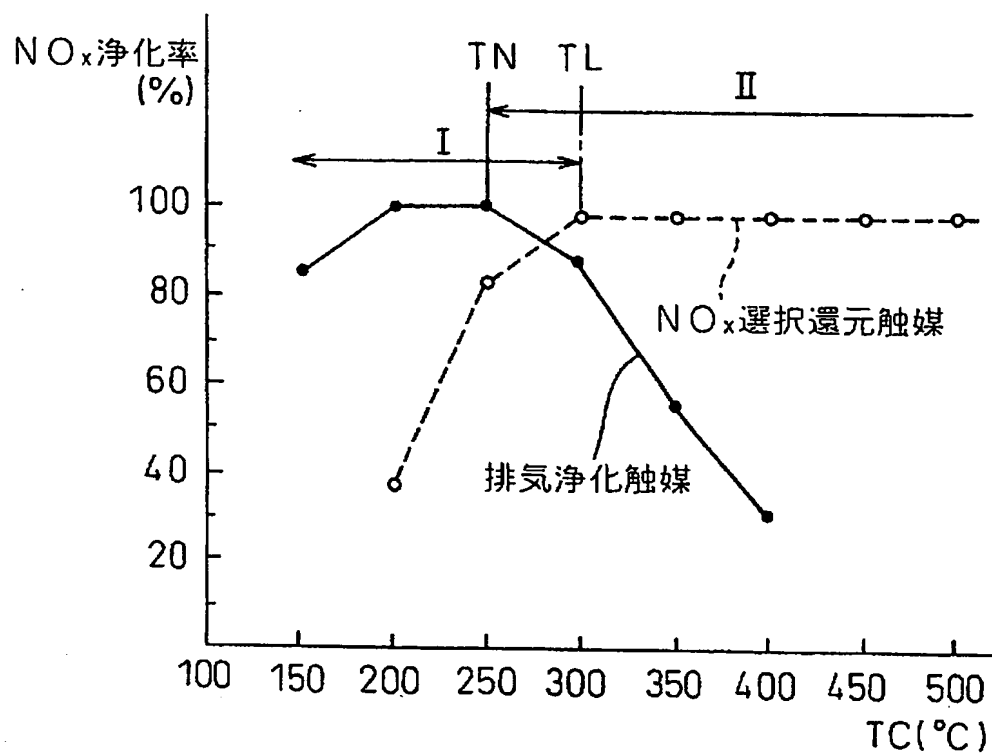
【図18】

図18



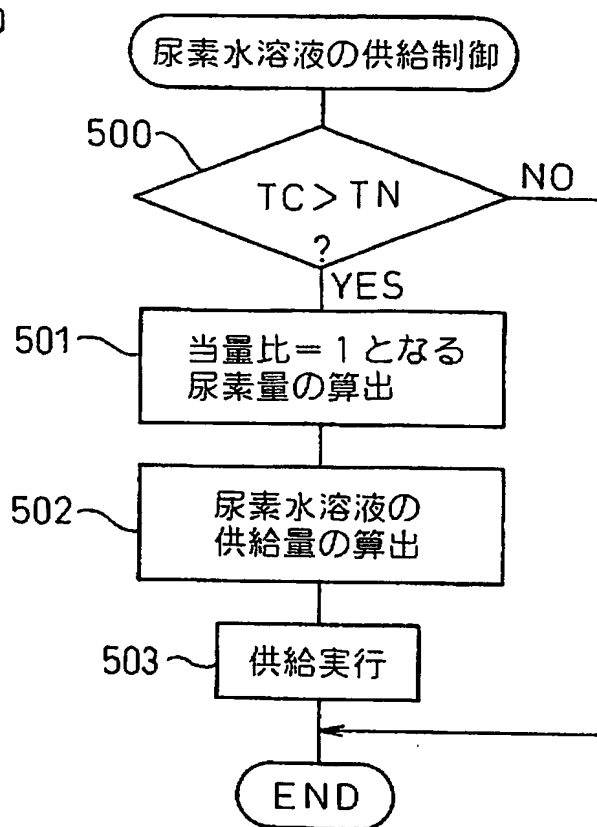
【図19】

図19



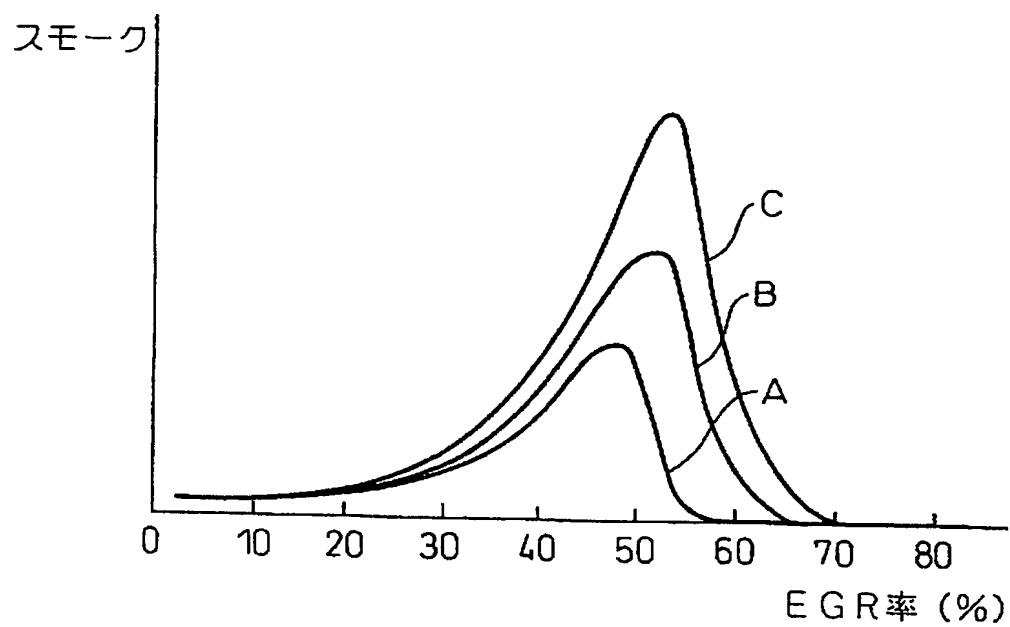
【図 20】

図 20



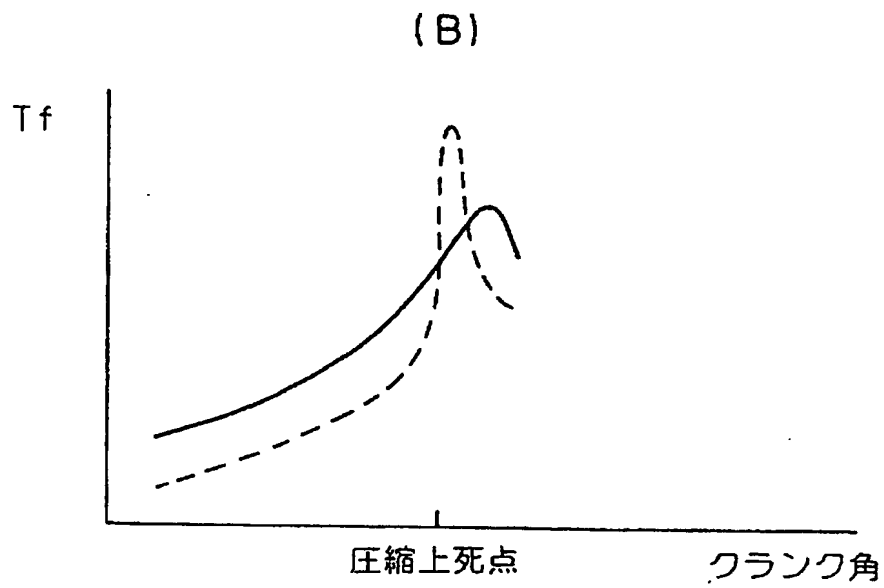
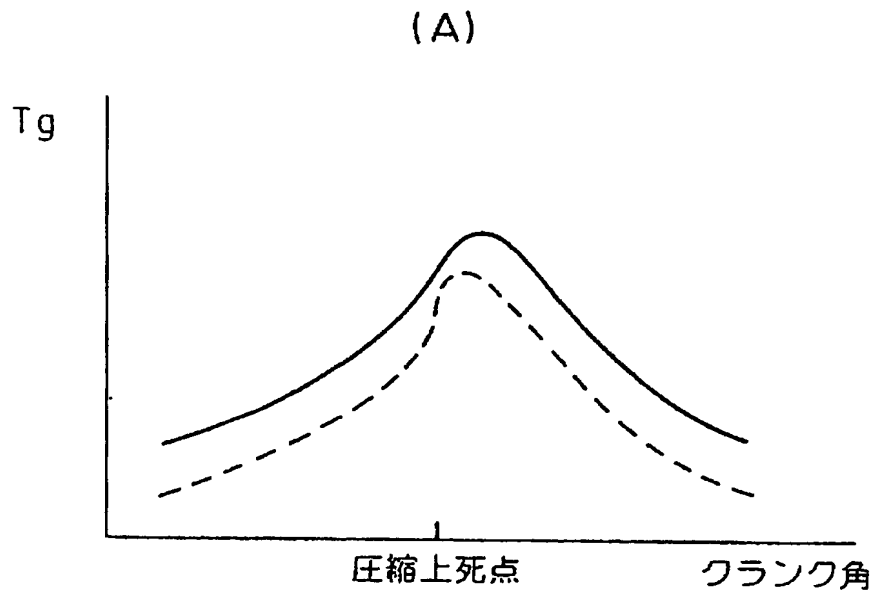
【図 21】

図21



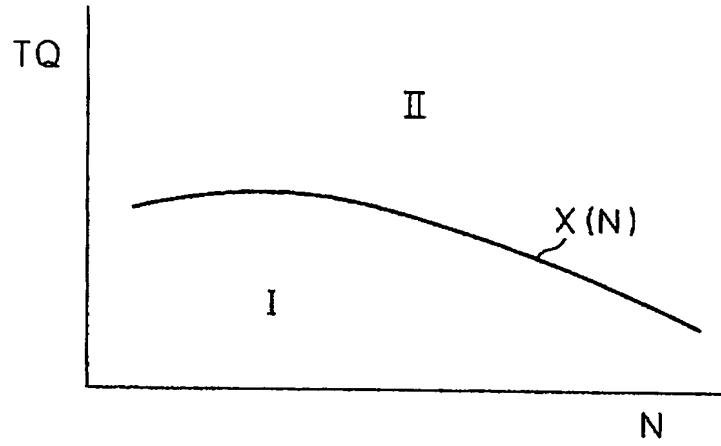
【図 22】

図22



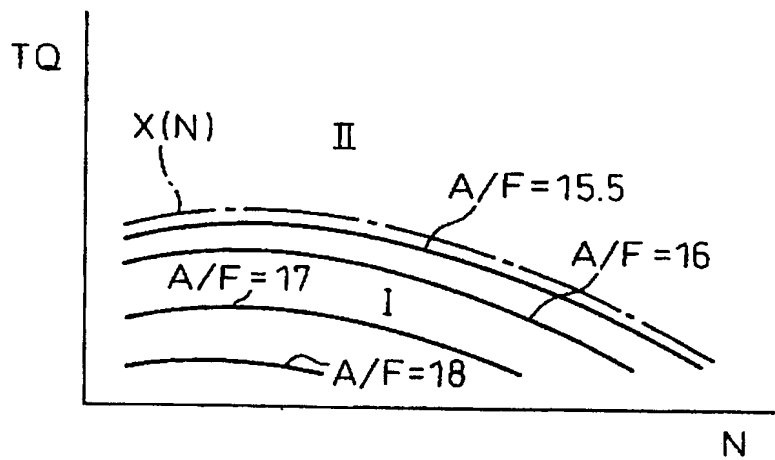
【図 23】

図23



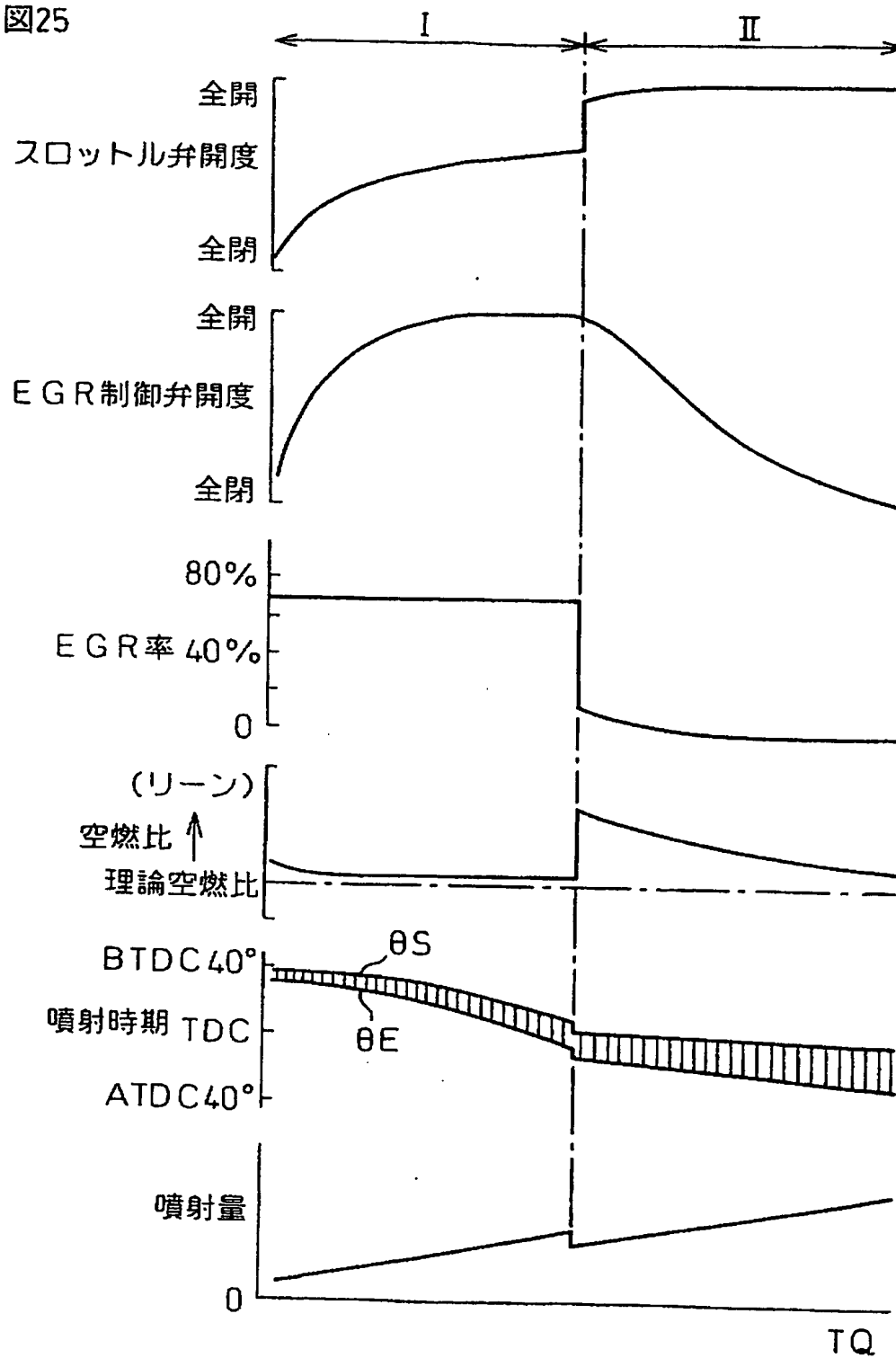
【図 24】

図24



【図25】

図25





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温時に高い $\text{NO}_x$  浄化率を得る。

【解決手段】 リーン空燃比のもとで $\text{NO}_x$  を浄化するための排気浄化触媒 11 の触媒担体として担体表面上に塩基点が存在するアルミナを用いる。アルミナ表面上に、 $\text{NO}_x$  を吸収しうる $\text{NO}_x$  吸収剤の層を形成することなく白金を分散して担持させる。白金の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換える。

【選択図】 図 1

特願 2002-264157

出願人履歴情報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月27日

新規登録

住所  
氏名

愛知県豊田市トヨタ町1番地  
トヨタ自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**